

**Zur Frage der Existenz von
Aluminium - silylen**

**(Über das Verhalten von Bis(trimethylsilyl)quecksilber
gegenüber Aluminium und Dimethylaluminiumwasserstoff)**

Lorenz Kreuzbichler

1961

Zur Frage der Existenz von Aluminium-silylen

(Über das Verhalten von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber
gegenüber Aluminium und Dimethylaluminiumwasserstoff)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Lorenz Kreuzbichler

aus

Burghausen

1961



Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22. 2. 61

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1958 bis November 1960 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. E. Wiberg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Egon Wiberg

möchte ich für stets entgegengebrachtes wohlwollendes Interesse und gewährte materielle Unterstützung aufrichtig danken.

Herrn Konservator Dr. O. Stecher

schulde ich für zahlreiche wertvolle Anregungen und Diskussionen herzlichen Dank.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555622_0038

Inhaltsübersicht

	Seite
<u>Einführung und Aufgabenstellung</u>	1
<u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	5
A. <u>Das Verhalten von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gegenüber Aluminium</u>	5
I. <u>Allgemeine Grundlagen</u>	5
II. <u>Besprechung der durchgeführten Untersuchungen</u>	5
Apparative Voraussetzungen	5
1. <u>Erster und zweiter Umsetzungsversuch, Reaktionsbedingungen, Auftreten flüchtiger und nichtflüchtiger Produkte</u>	6
2. <u>Bearbeitung des flüchtigen Anteils der Produkte</u>	7
a) Verhalten gegenüber Jod	7
b) Zerlegung in verschiedenflüchtige Anteile	9
c) Verhalten gegenüber Bromwasserstoff	9
Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen	10
3. <u>Bearbeitung des nichtflüchtigen, ölartigen Produkts</u>	12
a) Qualitative Untersuchung	12
b) Prüfung auf Verflüchtigbarkeit mittels Aluminiumtrimethyl	13
4. <u>Ausarbeitung einer verbesserten Aluminiumtrimethyl-Bestimmung</u>	14
5. <u>Endgültiger Beweis des Vorliegens von Aluminiumtrimethyl im Flüchtigen, Verhalten des Nichtflüchtigen gegenüber Trimethylamin</u>	14
6. <u>Nachweis von Hexamethyldisilan im Flüchtigen</u>	15
7. <u>Jodierung des nichtflüchtigen, aluminiumfreien Öls</u>	16
Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen	16
B. <u>Das Verhalten von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gegenüber Dimethylaluminiumwasserstoff</u>	17
I. <u>Theoretische Grundlagen</u>	17
II. <u>Besprechung der durchgeführten Untersuchungen</u>	19
Darstellung und Identifizierung von Dimethylaluminiumwasserstoff	19
1. <u>Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit HAlMe_2 bei Zimmertemperatur im Molverhältnis 1 : 1 (Vorversuch)</u>	19
a) Durchführung der Umsetzung	19
b) Isolierung und Aufarbeitung des flüchtigen Anteils der Produkte	19

c)	Aufarbeitung des nichtflüchtigen Anteils der Produkte	20
	Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen	21
2.	<u>Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit HAlMe_2 bei Zimmertemperatur im Molverhältnis 1 : 1</u>	23
a)	Durchführung der Umsetzung	23
b)	Isolierung und Aufarbeitung des flüchtigen Anteils der Produkte	23
c)	Untersuchung des nichtflüchtigen Anteils der Produkte	24
α)	Verhalten gegenüber Trimethylamin	24
β)	Verflüchtigbarkeit	24
γ)	Bestimmung des Aluminiums im Aluminiumamalgam	25
	Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen	25
δ)	Bromierung des Öls und Aufarbeitung der Bromierungsprodukte	26
	Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen	27

Beschreibung der Versuche

A.	<u>Das Verhalten von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gegenüber Aluminium</u>	31
1.	<u>Umsetzungsversuche</u>	31
Versuch 1:	Ermittlung der Reaktionsbedingungen	31
Versuch 2:	Zerlegung des Reaktionsprodukts in Flüch- tisches und Nichtflüchtiges	32
2.	<u>Bearbeitung des flüchtigen Anteils der Produkte</u>	34
Versuch 3:	Verhalten gegenüber Jod	34
Versuch 4:	Zerlegung in verschiedenflüchtige Anteile	37
Versuch 5:	Verhalten gegenüber Bromwasserstoff, Bestimmung des Molverhältnisses zwischen freigesetztem Methan und umgesetztem Halogen	40
Versuch 6:	Verhalten gegenüber Bromwasserstoff, Bestimmung des Molverhältnisses zwischen freigesetztem Me- than und gebildetem Aluminiumbromid, Prüfung des Methans auf Wasserstoffgehalt	41
3.	<u>Bearbeitung des nichtflüchtigen, ölartigen Produkts</u>	43
Versuch 7:	Qualitative Untersuchung	43
Versuch 8:	Prüfung auf Verflüchtigbarkeit mittels Aluminiumtrimethyl	43

	Seite
Versuch 9: Überprüfung des Ergebnisses von Versuch 8	44
4. <u>Ausarbeitung einer verbesserten Aluminiummethyl-</u> <u>Bestimmung</u>	44
Versuch 10: Modellversuch zur Bestimmung von Aluminiumtrimethyl	45
5. <u>Endgültiger Beweis des Vorliegens von Aluminiumtrimethyl im</u> <u>Flüchtigen, Verhalten des Nichtflüchtigen gegenüber Trimethyl-</u> <u>amin</u>	46
Versuch 11: Nachweis des Aluminiumtrimethyls durch Be- stimmung des Molverhältnisses $\text{NMe}_3 : \text{HBr} : \text{Me-}$ than gemäss Versuch 10	46
Versuch 12: Behandlung des Öls mit Trimethylamin	47
6. <u>Nachweis von Hexamethyldisilan im Flüchtigen</u>	47
Versuch 13: Festlegung der unteren Temperaturgrenze der Reaktion, Bestimmung von Aluminiumtrimethyl, Isolierung und Identifizierung des Hexamethyl- disilans	47
7. <u>Jodierung des nichtflüchtigen, aluminiumfreien Öls</u>	50
Versuch 14: Isolierung des Öls und Jodbehandlung	50
B. <u>Das Verhalten von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gegenüber</u> <u>Dimethylaluminiumwasserstoff</u>	52
Versuch 15: Darstellung von Dimethylaluminiumwasserstoff ..	52
Versuch 16: Identifizierung des Dimethylaluminiumwasser- stoffs	54
1. <u>Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit HAlMe_2 bei Zimmertempera-</u> <u>tur im Molverhältnis 1 : 1 (Vorversuch)</u>	54
Versuch 17: Durchführung der Umsetzung	54
Versuch 18: Isolierung und Aufarbeitung des flüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte	55
Versuch 19: Aufarbeitung des nichtflüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte	57
2. <u>Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit HAlMe_2 bei Zimmertemperatur</u> <u>im Molverhältnis 1 : 1</u>	59

Einführung und Aufgabenstellung

Bereits seit über einem Jahrhundert sind Versuche unternommen worden, der Chemie des Kohlenstoffs eine entsprechende Chemie des Siliciums an die Seite zu stellen. Die Bemühungen gingen bisher insbesondere dahin, durch Vergleich reiner Kohlenstoffverbindungen mit analogen organosubstituierten Siliciumverbindungen Aufschluss über den Grad der Kohlenstoffähnlichkeit des Siliciums zu erlangen. Man stellte fest, inwieweit sich die Eigenschaften von Kohlenstoffketten ändern, wenn man Silicium in sie einbaut und studierte darüber hinaus eine grosse Anzahl von Stoffen, in denen organosubstituiertes Silicium mono-, bi- und trifunktionell in Bindung mit anderen Nichtmetallen steht, im Hinblick auf ihre Vergleichbarkeit mit isologen Verbindungen des Kohlenstoffs.

Besonderes Interesse fand auch das Problem, ob Silicium als das dem Kohlenstoff nächstbenachbarte Element der 4. Hauptgruppe in der Lage sei, Mehrfachbindungen gegenüber Kohlenstoff auszubilden. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Frage zu entscheiden ^{1,2}; alle bisher zur Erzeugung einer Si-C-Doppelbindung angestellten Syntheseveruche erwiesen sich jedoch in Übereinstimmung mit der "Doppelbindungsregel" als fruchtlos: Silicium besitzt nicht die Fähigkeit, vollständig die Rolle des Kohlenstoffs zu spielen.

Ein hervorragender Unterschied zwischen beiden Elementen tritt bereits zutage, wenn man den Grad ihrer Fähigkeit, Wasserstoff zu binden, in Betracht zieht. Wasserstoff am Silicium ist weit reaktionsfähiger als Wasserstoff am Kohlenstoff. Behandelt man etwa Methylsilan CH_3SiH_3 mit Jod, so werden die Wasserstoffatome am Silicium durch Jod substituiert, die der Methylgruppe dagegen nicht. Man kann deshalb mit Silylgruppen H_3Si - nicht in gleicher Weise operieren wie mit Methylgruppen, selbst wenn man Wasser und Sauerstoff ausschliesst.

Ein weiterer bedeutender Unterschied zwischen beiden Elementen besteht auch in der geringeren Stabilität der Si-Si-Bindung im Vergleich mit der C-C-Bindung. Wie das Beispiel des Hexamethyldisilans $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$ zeigt, können geeignet substituierte Disilane durch Halogen schon bei mildesten Bedingungen gespalten werden ³, wofür es kein vergleichbares Verhalten in der Kohlenstoffchemie gibt.

Wir überlegten uns nun, wie wir auf einem bisher noch nicht beschrifteten Wege zu weiteren Aussagen über wichtige Unterschiede im reaktiven Verhalten der beiden Elemente gelangen könnten, und sahen einen erfolversprechenden Weg dazu in der Klärung der Frage, wie weit Silicium mit Metallen in Bindung zu treten vermag; wir versuchten also, der Chemie der metallorganischen Verbindungen eine Chemie der Silicium-Metall-Verbindungen gegenüberzustellen.

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit waren neben Verbindungen der Triphenylsilylgruppe $(C_6H_5)_3Si-$ mit den Alkalimetallen Lithium ⁴, Natrium ⁵, Kalium ⁶, Rubidium und Cäsium ⁷ nur Trimethylstannyl-triphenylsilan $(CH_3)_3Sn-Si(C_6H_5)_3$ ⁴, Triphenylstannyl-triphenylsilan $(C_6H_5)_3Sn-Si(C_6H_5)_3$ ⁸ und Triphenylgermanyl-triäthylsilan $(C_6H_5)_3Ge-Si(C_2H_5)_3$ ⁹ bekannt.

H. J. EMÉLÉUS, A. G. MADDOCK und C. REID ¹⁰ hatten wohl bereits 1941 über Verbindungen des Silyljodids H_3SiJ mit den Metallen Quecksilber, Zink und Magnesium berichtet, doch war es den Autoren nicht gelungen, die Produkte, denen sie die Formeln H_3SiHgJ , H_3SiZnJ und H_3SiMgJ zuschreiben zu können glaubten, rein zu isolieren oder überzeugend nachzuweisen. Die Substanzen zersetzten sich im Licht unter Freisetzung von Mono- und Disilan, Quecksilberjodid und anderen Produkten.

Zu der geplanten Darstellung von Metallsilylen boten sich dieselben Methoden an, die auch zur Synthese von Organometallverbindungen Verwendung finden. Aussichtsreich erschien es, die bekannte Umsetzung von Metall mit Alkylhalogenid unter Verwendung eines Silylhalogenids zu versuchen. Ebenso wurde die Darstellung einer Silylgrignardverbindung erwogen, um diese gegebenenfalls mit Metallhalogeniden zu Metallsilylen umzusetzen. Zur Bereitung eines "Silylgrignards" schien es zunächst jedoch erforderlich, die Stabilität des hierfür zur Anwendung kommenden Silylhalogenids gegenüber Äther zu prüfen.

Es galt nun, als Ausgangsprodukt zur Darstellung von Metallsilylen ein Silylhalogenid mit einer besonders reaktionsfähigen Halogenfunktion zu wählen, welche eine Dehalogenierung schon bei milden Bedingungen gestatten würde; der nach Entfernung des Halogens verbleibende Silylrest sollte nach Möglichkeit dem Charakter einer Alkylgruppe nahekommen und im Hinblick auf die Ergebnisse von EMÉLÉUS und Mitarbeitern eine gewisse Stabilität, unter anderem gegen Lichteinwirkung, besitzen.

Aus solchen Überlegungen heraus entschieden wir uns dafür, das Trimethylsilyljodid $Me_3SiJ = (CH_3)_3SiJ$, dessen theoretisch zu erwartende Eigenschaften unseren Ansprüchen mit einiger Sicherheit gerecht zu werden versprochen, zur Darstellung der Metallsilyle einzusetzen.

Nachdem im Schrifttum nur unvollständige Angaben über die Eigenschaften der Verbindung und einige sehr umständliche Verfahren zu ihrer Synthese zu finden waren, wurde im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit durch eine systematische Variation der Darstellungsmöglichkeiten besser gangbare Wege zur Synthese der Verbindung aufgedeckt und darüber hinaus die Kenntnis ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften erweitert und vertieft ³.

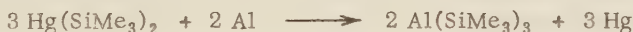
Die Auffindung des Schwermetallsilyls Bis(trimethylsilyl)-quecksilber $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹¹ in unserem Laboratorium durch E. STAUDE gestattete bald, mit einem vergleichenden Studium der Eigenschaften von Metall-alkyl- und Metall-silyl-Verbindungen zu beginnen. Das durch Umsetzung von Trimethylsilyljodid mit Natriumamalgam bei Zimmertemperatur gemäss



entstehende Bis(trimethylsilyl)-quecksilber $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ erwies sich stabiler als das elementhomologe Diisobutyl-quecksilber $\text{Hg}(\text{CMe}_3)_2$. Die Fähigkeit zum Austausch des Quecksilbers gegen andere Metalle schien, im Vergleich zu den Quecksilberorganen, geringer zu sein. So konnte kein Austausch mit Gallium, Magnesium und Zink herbeigeführt werden.

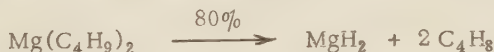
Es wurde mir nun die Aufgabe gestellt, das Verhalten von Bis-(trimethylsilyl)-quecksilber gegenüber Aluminium zu studieren.

Im Falle des Zustandekommens einer Umsetzung zwischen Bis(trimethylsilyl)-quecksilber und Aluminium erschien die Frage von besonderem Interesse, ob das gemäss



zu erwartende Reaktionsprodukt Tris(trimethylsilyl)-aluminium eine für Metall-alkyle besonders charakteristische Reaktion, die nachfolgend kurz beschrieben wird, ebenfalls eingehen würde:

E. WIBERG u. R. BAUER ¹² hatten beim Erhitzen von Magnesium-dibutylmagnesiumwasserstoff unter Abspaltung von Buten erhalten.

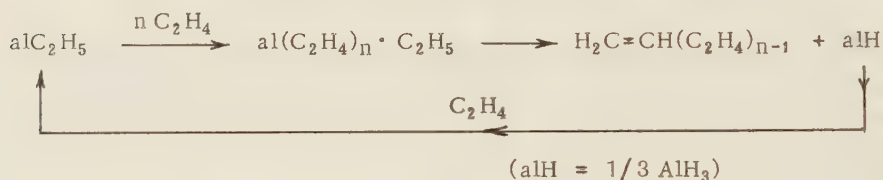


Eine ähnliche Reaktion fanden G.E.COATES und F.GLOCKLING ^{13,17}. Di-tertiärbutyl-beryllium $\text{Be}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$, welches von den Autoren allerdings nicht ganz ätherfrei erhalten werden konnte, ist nur bei tiefen Temperaturen (-78°C) einigermassen stabil. Bei Normaltemperatur zersetzt es sich langsam unter Isobutenentwicklung. Erhitzen auf 200° führt unter Freisetzung des Äthers schnell zu Berylliumwasserstoff und 2 Mol Isobuten:

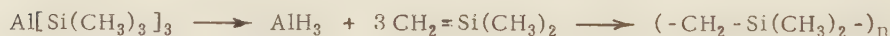


K. ZIEGLER ¹⁴ verwendet zur Polymerisation von Olefinen Aluminiumtri-alkyle als Katalysatoren. Alan AlH_3 wird bei Temperaturen von $100-140^\circ$ mit

Äthylen C_2H_4 in Aluminiumtriäthyl $Al(C_2H_5)_3$ übergeführt. Lässt man nun das Aluminiumalkyl auf einen grossen Überschuss von Äthylen einwirken, so erfolgt bei einer Temperatur von 200° laufend Polymerisation des zugeführten Äthylens. Die Reaktion stellt eine echte homogene Katalyse dar, welche auf dem Zerfall der höheren Aluminiumalkyle in Alan und Olefin beruht. Alan reagiert mit Äthylen sofort zum Trialkyl weiter, welches einen neuen Reaktionszyklus einleitet:



Ein Gelingen der Übertragung dieses Reaktionsprinzips auf das Tris(trimethylsilyl)-aluminium hätte günstigste Bedingungen zur Entstehung einer Verbindung mit C-Si-Doppelbindung geschaffen, es wäre mit dem Auftreten von Silicoisobuten $\text{CH}_2=\text{SiMe}_2$ neben Aluminiumwasserstoff zu rechnen gewesen. "Silicoisobuten" hätte bei der Polymerisation "Silico-polyäthylen" $(-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-)_x$, aufgebaut aus alternierenden Kohlenstoff-Silicium-Gruppierungen, ergeben, dessen weitere Bearbeitung auf eine technische Verwertbarkeit hin gewiss grosses Interesse gefunden hätte:



Beschreibung der Ergebnisse

A. Das Verhalten von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gegenüber Aluminium

I. Allgemeine Grundlagen

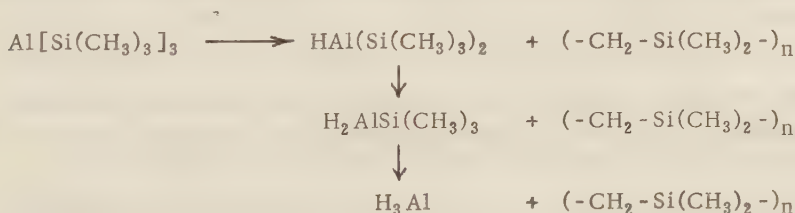
Der Austausch von Quecksilber im Quecksilberdimethyl HgMe_2 gegen Aluminium gemäss



geht bereits bei Zimmertemperatur vor sich; Erhitzen unter Rückfluss führt in etwa 2 bis 3 Stunden zu quantitativem Umsatz ¹⁵. Auf analogem Wege sollte die Darstellung von Tris(trimethylsilyl)-aluminium $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3$ durch Ersatz des Quecksilbers im Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gemäss der Gleichung



zu erzielen sein. Ein möglicherweise bereits bei normalen Temperaturen eintretender Zerfall des Tris(trimethylsilyl)-aluminiums sollte nach den Erfahrungen mit entsprechenden tert.-Butylverbindungen folgenden Verlauf nehmen:



Als Sekundärprodukt neben Trimethylsilyl-alanen und polymerem Aluminiumwasserstoff kam also "Silicopolyäthylen" in Frage.

II. Besprechung der durchgeführten Untersuchungen

Apparative Voraussetzungen

Die Empfindlichkeit der zu bearbeitenden Stoffe gegen Feuchtigkeit und Luft setzte das ausschliessliche Arbeiten im Hochvakuum voraus. Zur quantitativen Handhabung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber, einer kristallinen, gelben, im HV bei Temperaturen um 50° sublimierbaren Substanz, wurde eine spezielle Arbeitstechnik (vgl. Versuch 1) angewandt. Die Verbindung wurde durch Umsetzung von Trimethylsilyljodid mit Natriumamalgam bei Zimmertemperatur dargestellt. Die Ausbeute pro Ansatz lag bei etwa 1-2 g; diese Menge wurde jeweils auf 2 bis 4 abschmelzbare Wägeröhrchen verteilt. Zur Umsetzung mit

Aluminium wurden pro Versuch Gewichtsmengen im Bereich von 0.1 bis 1 g eingesetzt. Aluminium wurde als käufliches Pulver (Versuche 1, 13), als Pyrolyseprodukt von Aluminiumwasserstoff (Versuch 2) oder als zerkleinertes Aluminiumband (99,99% Al) (Versuche 3, 4, 6, 8, 9, 11) angewandt. Die Oberfläche des Metalls wurde vor jeder Umsetzung durch Erhitzen mit Quecksilber oder Quecksilberdimethyl aktiviert.

1. Erster und zweiter Umsetzungsversuch, Reaktionsbedingungen,
Auftreten flüchtiger und nichtflüchtiger Produkte ^{x)}

Eine bekannte Gewichtsmenge Bis(trimethylsilyl)-quecksilber wurde im HV auf überschüssiges, durch vorangegangenes Erhitzen mit Quecksilber aktiviertes Aluminiumpulver sublimiert. Bei Zimmertemperatur trat keine Reaktion zwischen den beiden Feststoffen ein. Die Temperatur wurde nun langsam gesteigert. Bei etwa 60°C verteilte sich das Quecksilbersilyl (Smp. 104°C) derart gleichmässig über das Metallpulver, dass das ganze Reaktionsgemisch eine einheitlich grau-grüne Färbung annahm.

Es musste aber bis auf 80°C erhitzt werden, bis eine Reaktion einsetzte. Sie gab sich durch Freisetzung von Quecksilber und Bildung eines flüssigen Produkts zu erkennen. Nach 24stündigem Erhitzen schien die Reaktion zu Ende zu sein.

Das vermutlich durch Spuren nicht umgesetzten Quecksilbersilyls schwach gelb gefärbte, flüssige Reaktionsprodukt konnte unter kräftigem Erhitzen mit dem Fön nur zum Teil aus dem Reaktionsgefäß verflüchtigt werden.

Da der thermische Zerfall von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ bei etwa 70°C einsetzt, wobei neben Quecksilber stets nur reines, bei Zimmertemperatur leichtflüchtiges Hexamethyldisilan ($\text{SiMe}_3)_2$ (Sdp. 113°, Smp. 14.0-14.4°) entsteht¹¹, mussten zumindest die gebildeten schwerflüchtigen Produkte einer Reaktion des Quecksilbersilyls mit Aluminium entstammen (Versuch 1).

Eine Wiederholung der Umsetzung unter Anwendung von thermolytisch aus Aluminiumwasserstoff gewonnenem Aluminiumpulver zeigte, dass auch mit reinem, feinstverteilten Aluminium unterhalb von 80°C keine erkennbare Reaktion stattfindet.

^{x)} Unter flüchtigen Stoffen versteht man beim Arbeiten im Hochvakuum im allgemeinen solche Substanzen, die in einem Gefälle von Zimmertemperatur zu tieferen Temperaturen mit brauchbarer Geschwindigkeit wandern. Das besagt aber nicht, dass die als nichtflüchtig bezeichneten Substanzen nicht bei höheren Temperaturen oder über sehr lange Zeiten zu verflüchtigen sind.

Das in der Umsetzung erhaltene flüssige Produkt liess sich bei Zimmertemperatur in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Teil zerlegen.

Der flüchtige Teil (Schmelzintervall -8 bis $+13^{\circ}$) enthielt gebundenes Aluminium; Luftzutritt führte zu heftiger Explosion unter Abscheidung staubfeinen weissen Aluminiumoxyds.

Der nichtflüchtige Teil, ein schwach gelb gefärbtes, hochviskoses, Glas schlecht benetzendes Öl, enthielt kein Aluminium (Versuch 2).

Das erwartete Tris(trimethylsilyl)-aluminium $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3$, beziehungsweise die in Frage kommenden (S. 5) Folgeprodukte Bis(trimethylsilyl)-aluminiumwasserstoff $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_2\text{H}$ und Mono(trimethylsilyl)-aluminiumwasserstoff $\text{Al}(\text{SiMe}_3)\text{H}_2$, waren also gegebenenfalls im flüchtigen Teil des Umsetzungsprodukts zu suchen.

Eine Silicium-Aluminium-Bindung sollte durch elementares Halogen aufzuspalten sein. Eine Jodbehandlung sollte also im Falle des Vorliegens von Trimethylsilyl-Aluminium-Bindungen nach



zu Trimethylsilyljodid und Aluminiumjodid führen.

2. Bearbeitung des flüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte

a) Verhalten gegenüber Jod

Zur Herstellung neuen Reaktionsprodukts musste wieder Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium umgesetzt werden. Diesmal wurde das Verhalten von 99,99proz. Bandaluminium untersucht. Dieses hochreine Material erwies sich trotz seiner kleineren Oberfläche als ebenso reaktionsfähig wie das bisher verwendete Pulver (Versuch 3).

Der flüchtige Teil des Reaktionsprodukts wurde isoliert. Das verflüchtigte Material, eine beim Kühlen in sternförmig gebündelten, spießförmigen Kristallen erstarrende Flüssigkeit (Schmelzintervall -8 bis $+10^{\circ}$), wurde gewogen (0,0552 g) und anschliessend auf überschüssiges Jod (0,600 g) kondensiert.

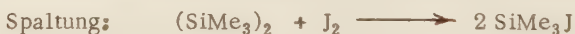
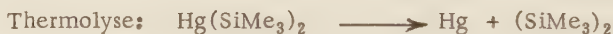
Beim Auftauen erfolgte eine lebhaft unter starker Nebelbildung vor sich gehende Reaktion. Sie führte zur Entstehung einer leichtflüchtigen Flüssigkeit und eines bei Zimmertemperatur nichtflüchtigen, aber mit fächelnder Flamme sublimierbaren, festen Rückstands. Das schwerflüchtige Festprodukt erwies sich nach Abtrennung des leichtflüchtigen Produkts als Aluminiumjodid. Seine Menge wurde zu 0,40 mmol bestimmt.

Die leichtflüchtigen Jodierungsprodukte wurden zur Beseitigung des Jodüberschusses mit Elektrolytkupfer behandelt. Das nun farblose Material (Schmelzintervall -71.5 bis -60.0°) wurde gewogen (0.2263 g) und anschliessend zur Bestimmung etwa enthaltenen Trimethylsilyljodids mit Wasser versetzt ^{x)}; der entstandene Jodwasserstoff wurde titriert (0.30 mMol J^{-} , entsprechend $0.0600\text{ g Me}_3\text{SiJ}$).

Diese Menge stand zu der ermittelten Aluminiumjodidmenge im Molverhältnis $1 : 1.33$.

Da die als Reaktionsprodukte in Betracht gezogenen Trimethylsilylaluminium-Verbindungen $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_n\text{H}_{3-n}$ ($n = 3, 2, 1$) Molverhältnisse zwischen Me_3SiJ und AlJ_3 von $3 : 1$ bis herab zu $1 : 1$ hätten erwarten lassen, war im flüchtigen Reaktionsprodukt aus der Umsetzung von Quecksilbersilyl mit Aluminium ein Gehalt an diesen Verbindungen ausgeschlossen.

Der Trimethylsilyljodid-Gehalt des flüchtigen Jodierungsprodukts musste somit auf eine andere Ursache zurückgehen. Am naheliegendsten war die Annahme, dass das Trimethylsilyljodid aus der Jodspaltung von thermolytisch aus Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gebildetem Hexamethyldisilan stammte:



Das flüchtige Jodierungsprodukt (0.2263 g) bestand aber nach dem Ergebnis der Bestimmung des an Silicium gebundenen Jods nur zu 0.0600 g aus Trimethylsilyljodid. Es musste daher angenommen werden, dass der die Hauptmenge darstellende übrige Teil ein Jodierungsprodukt darstellte, welches mit Wasser nicht ohne weiteres zu hydrolysierendes Jod enthielt.

Die Lage des Schmelzbereichs des flüchtigen Jodierungsprodukts und die Sachlage hinsichtlich der Ausgangsmaterialien liess nun vermuten, dass es sich dabei

x) Trimethylsilyljodid ist äusserst hydrolyseempfindlich ³. Mit Wasser reagiert die Verbindung spontan gemäss



zu Jodwasserstoff und Hexamethyldisiloxan.

überwiegend um Methyljodid (Smp. -64°) handelte. Die Entstehung von Methyljodid konnte nur durch Jodspaltung von Aluminiummethyl gemäss



zustandegekommen sein.

Eine Berechnung der im flüchtigen Teil des Jodierungsprodukts enthaltenen Methyljodid-Menge aus der Differenz der Gewichtsmengen des gesamten flüchtigen Spaltprodukts und des darin enthaltenen Trimethylsilyljodids ergab einen mit der ermittelten Aluminiumjodid-Menge etwa im Molverhältnis 3 : 1 stehenden und damit der zuletzt gemachten Annahme tatsächlich entsprechenden Wert (Versuch 3).

b) Zerlegung in verschiedenflüchtige Anteile

Zur Bestätigung der in Versuch 3 beobachteten Verhältnisse wurde nach Darstellung neuen Materials zunächst der Verlauf der Dampfdruckkurve des gesamten flüchtigen Teils festgelegt. Von der Gesamtmenge wurden anschliessend bei Zimmertemperatur nacheinander Fraktionen abgezogen und jeweils nach Entnahme einer Fraktion das Dampfdruckdiagramm des verbleibenden Rückstands aufgenommen.

Es zeigte sich, dass das flüchtige Produkt im wesentlichen aus drei Komponenten unterschiedlicher Flüchtigkeit bestand. Neben kleineren Mengen leichter- und schwererflüchtiger Stoffe lag vorwiegend eine um 130°C (extrapoliert) siedende Flüssigkeit vor. Diese Siedetemperatur stand mit dem Literaturwert des Siedepunkts von Aluminiumtrimethyl (130°) in Einklang (Versuch 4).

c) Verhalten gegenüber Bromwasserstoff

Eine Umsetzung zweier vereinigter Fraktionen von Versuch 4 mit gasförmigem Bromwasserstoff ergab neben Aluminiumbromid ein mittels flüssiger Luft nicht zu kondensierendes Gas. Letzteres konnte nur Methan sein, welches durch Zersetzung von Aluminiumtrimethyl mit Bromwasserstoff gemäss



entstanden war.

Zwischen Methan und Bromid-Ion ergab sich ein Molverhältnis von ca. 1 : 1 (Versuch 5).

Die Umsetzung des Flüchtigen mit Bromwasserstoff wurde nach Darstellung neuen Reaktionsprodukts wiederholt. Es entstanden wiederum Aluminiumbromid

und Methan. Letzteres konnte in einer mit Silikagel beschickten und mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle quantitativ absorbiert werden: ein Wasserstoffgehalt war somit ausgeschlossen. Das absorbierte Gas begann bei etwa -110°C , entsprechend der Desorptionstemperatur Silikagel-gebundenen Methans¹⁶, aus der Silikagelfalle zu entweichen. Das zusammen mit Methan entstandene Aluminiumbromid wurde durch Umsetzung mit gemessenem Trimethylamin nach



quantitativ erfasst.

Es ergab sich zwischen erhaltenem Methan und verbrauchtem Trimethylamin das der Erwartung entsprechende Molverhältnis von 3 : 1 (Versuch 6).

Damit war das Vorliegen von Aluminiumtrimethyl im Flüchtigen bewiesen.

Die Umsetzung eines Trimethylsilyl-alans mit Bromwasserstoff hätte gemäss



zu einer Aufspaltung in Wasserstoff, Trimethylsilan (Sdp. $+9^{\circ}\text{C}$) und Aluminiumbromid führen müssen. Die Bromwasserstoffbehandlung hatte aber keinen Wasserstoff ergeben; wie durch Fraktionierung des überschüssigen Bromwasserstoffs festgestellt wurde, war auch kein Trimethylsilan entstanden.

Die Abwesenheit von Trimethylsilyl-alanen $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_n\text{H}_{3-n}$ im Flüchtigen war somit sichergestellt.

Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen

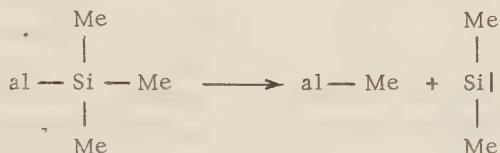
Die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium hatte damit zu einem völlig unerwarteten Ergebnis geführt. Die überraschende Entstehung von Aluminiumtrimethyl anstelle des erwarteten Tris(trimethylsilyl)-aluminiums schloss dessen intermediäre Bildung aber nicht aus, sondern hatte sie geradezu zur Voraussetzung. Sie war nur durch eine intramolekulare Wanderung von Methylgruppen vom Silicium zum Aluminium unter gleichzeitiger Lösung der Si-Al-Bindung zu verstehen.

Hier trat ein wesentlicher Unterschied zwischen der Kohlenstoffchemie und der Chemie des Siliciums in Erscheinung. Nach der Reaktionsweise typusgleicher metallorganischer Verbindungen waren als Zerfallsprodukte von Tris(trimethylsilyl)-aluminium $(\text{CH}_3)_3\text{Si})_3\text{Al}$ allenfalls die bereits erwähnten Verbindungen $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{AlH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiAlH}_2$ und AlH_3 neben $(-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_n$ zu erwarten, da die isologen tert.-Butyl-Verbindungen zu Isobutenabspaltung neigen, was die Bildung von Metallhydriden zur Folge hat. So zerfällt zum Beispiel Di-tert.-

Butyl-beryllium $((\text{CH}_3)_3\text{C})_2\text{Be}$ bereits bei Raumtemperatur in Isobuten und Berylliumwasserstoff¹⁷. Die Abspaltung von Isobuten aus geeigneten tert.-Butyl-Metall-Verbindungen scheint somit die schonendste Methode der Einführung einer Doppelbindung darzustellen.

Das vorliegende Ergebnis ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil es zeigt, dass der entsprechende Vorgang bei einer typusgleichen Siliciumverbindung nicht eintritt und zudem aufzeigt, was statt dessen geschieht. Es ist weiterhin als überzeugender Experimentalbeweis dafür zu werten, dass zwischen Silicium und Kohlenstoff offensichtlich keine Doppelbindung ausgebildet werden kann.

Eine 1.2-Abspaltung oder 1.2-Ligandeneliminierung führt zu einem Doppelbindungssystem. Die Abspaltung, wie sie im vorliegenden Falle des Tris(trimethylsilyl)-aluminiums erfolgt, ist demgegenüber als eine 1.1-Abspaltung (d.h. Eliminierung zweier Liganden am gleichen Bindezentrum) zu klassifizieren:



Während eine 1.2-Abspaltung zu Silico-isobuten $\text{CH}_2=\text{SiMe}_2$ und Aluminiumwasserstoff geführt hätte (vgl. S. 4), erfolgt hier unter gleichzeitiger Eliminierung von Methyl und Aluminium am Silicium Bildung von Siliciumdimethyl SiMe_2 und Aluminiumtrimethyl.

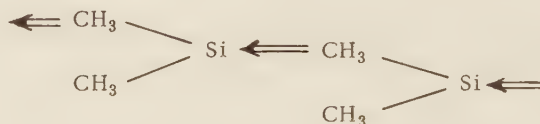
Es erhebt sich die Frage, ob das dadurch freiwerdende Bindevormögen am Silicium gegenseitige Selbstbindung bewirkt, oder ob es analog der Doppelbindungsbildung latent im Molekül gespeichert werden kann. Letzterer Fall würde einer Reduktion, also einem Wertigkeitswechsel gleichkommen. Die aufgefundene Reaktion stellt also eine Parallelität zwischen Doppelbindungsbildung und Wertigkeitsrückgang zur Diskussion.

Das durch Aluminiumtrimethyl-Abspaltung entstandene Siliciumdimethyl SiMe_2 musste ein den vorhandenen beiden freien Elektronen entsprechendes Bindevormögen besitzen. Im Hinblick auf die vorangegangenen Überlegungen waren für das weitere Schicksal einer solchen Molekel folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

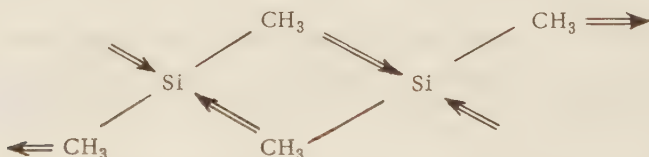
1. Gegenseitige Selbstbindung unter Si-Si-Verknüpfung zu Ketten oder Ringen $(\text{SiMe}_2)_n$ unter Beibehaltung der 4-Bindigkeit.
2. Latentwerden des Bindevormögens durch Inertwerden zweier Elektronen, wobei sich anstelle von tetraedrischen sp^3 -Hybriden ein s^2p^2 -Bindungssystem

am Silicium ergeben würde. Dieser Vorgang wäre gleichbedeutend mit einem Übergang des Siliciums in den 2bindigen Zustand. Eine Stabilisierung monomeren Siliciumdimethyls könnte möglicherweise durch intramolekulare "Lückenschliessung" durch "back-coordination" der Methylgruppen zum Silicium zustandekommen. Wenn Siliciumdimethyl einer solchen "inneren Lückenschliessung" nicht fähig wäre, sollte dagegen eine koordinative Zusammenlagerung von Siliciumdimethyl-Molekeln zu "Polykoordinaten" der in Frage kommenden "Lückigkeit" 1 oder 2 stattfinden.

Ein Aufbau entsprechend der "Lückigkeit" 1 sollte eine Linearverknüpfung von Siliciumdimethyl-Einheiten über CH_3 -Einfachbrücken zu Ketten oder Ringen zur Folge haben, wobei mit dem Auftreten öltartiger Produkte zu rechnen wäre:



Ein Aufbau gemäss der "Lückigkeit" 2 hingegen liesse über CH_3 -Doppelbrücken die Bildung prinzipiell unbegrenzter und damit fester Körper erwarten:



Angesichts der theoretischen Bedeutung, die dieser Frage zukommt, wurde besondere Aufmerksamkeit darauf verwandt, ob sich nicht Reaktionsprodukte fassen lassen, die den letzteren Verhältnissen (Punkt 2, vgl. S. 11) entsprechen.

3. Bearbeitung des nichtflüchtigen, öltartigen Reaktionsprodukts

a) Qualitative Untersuchung

Das in der Reaktion neben Aluminiumtrimethyl mitentstandene, schwach gelb gefärbte, hochviskose Öl zeigte keine messbare Tension. Erwärmte man es im HV auf etwa 80°C , so begann es aus der Erhitzungszone "fortzukriechen".

Färbung, Viskosität und "Flüchtigkeit" liessen zunächst Identität mit dem von M. SCHMEISSER und M. SCHWARZMANN¹⁸ gemäss



dargestellten polymeren, zähflüssigen Siliciumdimethyl vermuten.

Einwirkung von Luft bei Normaltemperatur führte zu sofortiger Entfärbung des Öls. Es schied sich dabei ein grauer Schleier von feinverteiltem Quecksilber aus. Diese Erscheinung wurde als Zersetzung von Spuren nicht umgesetzten Quecksilbersilyls gedeutet (Aluminiumverbindungen hätten gegebenenfalls an der Luft weisse Hydrolyseprodukte ergeben). Das wasserunlösliche Öl löste sich in Äther und Hexan und veränderte sich beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure nicht sichtlich (Versuch 7).

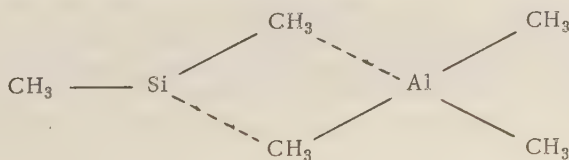
Die Unempfindlichkeit des Öls gegenüber Sauerstoff und Wasser stellte eine Identität mit dem von M. SCHMEISSER und M. SCHWARZMANN beschriebenen Produkt ausser Diskussion. Nun waren aber in der Literatur noch weitere Arten von Siliciumdimethyl zu finden. C. A. BURCKHARD ¹⁹ hatte bei der Umsetzung von Dimethyldichlorsilan Me_2SiCl_2 mit Natrium bei höheren Temperaturen im Einschliessrohr zwei feste Polymere der Zusammensetzung $(\text{SiMe}_2)_{55}$ und $(\text{SiMe}_2)_6$ erhalten. $(\text{SiMe}_2)_{55}$ zeigt keine Flüchtigkeit. Dodekamethylcyclohexasilan $(\text{SiMe}_2)_6$ stellt eine kristalline, bei 100°C sublimierbare Substanz dar. In jüngster Zeit wurde schliesslich von H. DENK ein festes, weisses, wasserbeständiges Siliciumdimethyl mit dem ungefähren Schmelzpunkt 270°C durch Dehalogenierung von Dimethyldichlorsilan mit Natrium in THF bei Zimmertemperatur hergestellt ²⁰. Ein Vorliegen dieser Verbindungen im Reaktionsprodukt hätte gegebenenfalls nicht entgehen können.

Im Hinblick auf die Existenz verschiedener Arten von Siliciumdimethyl schien es nicht ausgeschlossen, dass das Öl eine weitere, bisher nicht beobachtete Erscheinungsform von Siliciumdimethyl darstellte.

b) Prüfung auf Verflüchtbarkeit mittels Aluminiumtrimethyl

Da sich gezeigt hatte, dass bei der Abtrennung des flüchtigen Teils des Reaktionsprodukts stets auch eine geringe Menge des Öls "mitgeschleppt" wurde, welche nach Entfernung des Aluminiummethyls (durch Umsetzung mit Bromwasserstoff bzw. Trimethylamin) nicht mehr verflüchtigt werden konnte, wurde untersucht, ob etwa Trimethylaluminium eine spezielle "Schleppwirkung" zugeschrieben werden könnte.

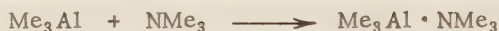
Im Falle des Vorliegens von Siliciumdimethyl als "Lücknermolekül" musste, wie K. ZIEGLER am Beispiel des $\text{Mg}(\text{AlMe}_4)_2$ ²¹ gezeigt hat, mit der Möglichkeit der Entstehung flüchtiger "gemischter Assoziate" des Typs



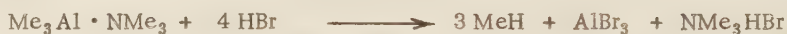
gerechnet werden. Versuche, mit bereits vor der Umsetzung zugesetzten grösseren Aluminiumtrimethyl-Mengen eine quantitative oder zumindest weitgehende Verflüchtigung des Öls zu erreichen, scheiterten jedoch (Versuch 8 und 9).

4. Ausarbeitung einer verbesserten Aluminiummethyl-Bestimmung

Um den Gehalt des flüchtigen Reaktionsprodukts an Trimethylaluminium möglichst exakt ermitteln zu können, wurde die Adduktbildung von Aluminiumtrimethyl mit Trimethylamin gemäss



mit einer anschliessenden Zersetzung des Addukts durch gasförmigen Bromwasserstoff gemäss



kombiniert. Die Zuverlässigkeit dieser Methode (Verbrauch an NMe_3 und HBr ; Ausbeute an MeH) wurde durch einen Modellversuch mit eingewogenem, reinem Aluminiumtrimethyl überprüft.

Die dazu eingesetzte Aluminiumtrimethyl-Menge ($0.0520 \text{ g} = 0.721 \text{ mmol}$) lag in der Grössenordnung der in den Umsetzungen jeweils erhaltenen Aluminiumtrimethyl-Mengen. Das ermittelte Verhältnis

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Me}_3\text{Al} & : & \text{NMe}_3 & : & \text{HBr}/4 & : & \text{MeH}/3 = \\ & & 1 & : & 1.04 & : & 1.02 & : & 0.96 \end{array}$$

sprach für eine genügende Genauigkeit des entwickelten Analysenverfahrens (Versuch 10).

5. Endgültiger Beweis des Vorliegens von Aluminiummethyl im Flüchtigen; Verhalten des Nichtflüchtigen gegenüber Trimethylamin

Es wurde wieder eine Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium durchgeführt. Der flüchtige Teil des Reaktionsprodukts wurde isoliert und mit einer gemessenen Menge Trimethylamin umgesetzt. Die erhaltene Additionsverbindung $\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$ wurde daraufhin mit einer gemessenen Menge Bromwasserstoff zersetzt und das entwickelte Methan getöpiert. Der Aluminiumtrimethyl-Gehalt des Flüchtigen wurde durch das gefundene Molverhältnis $\text{NMe}_3 : \text{HBr} : \text{MeH} = 1 : 4 : 3$ (vgl. Gleichungen oben) exakt bestätigt (Versuch 11).

Der nichtflüchtige Teil des Reaktionsprodukts zeigte keine Reaktionsfähigkeit gegenüber Trimethylamin (Versuch 12).

Das Öl besass somit gegenüber Trimethylamin keine Elektronenlücken. Ein koordinationspolymerer Aufbau (vgl. S. 12) schien daher keine grosse Wahrscheinlichkeit mehr zu besitzen ^{x)}.

6. Nachweis von Hexamethyldisilan im Flüchtigen

Das Flüchtige sollte, wie die Jodierung ergab (Versuch 3), neben Aluminiumtrimethyl auch Hexamethyldisilan enthalten.

Um dies zu beweisen, wurde ein neuer Ansatz gemacht. Die Darstellung neuen Untersuchungsmaterials wurde mit dem Versuch verbunden, die untere Temperaturgrenze der Reaktion zu ermitteln.

Es wurde festgestellt, dass bereits bei 60° etwas Aluminiummethyl entsteht; zur Erzielung eines genügend rasch verlaufenden Umsatzes musste jedoch wieder auf etwa 80° erhitzt werden.

Das gesamte flüssige Reaktionsprodukt wurde jetzt, zum Unterschied von den bisherigen Aufarbeitungen, ohne vorherige Abtrennung des flüchtigen Teils, zunächst mit gemessenem Trimethylamin behandelt. Anschliessend wurde alles bei Zimmertemperatur Flüchtige ($\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$ zeigt ähnliche Flüchtigkeit wie das bei Zimmertemperatur dimere Aluminiumtrimethyl) isoliert und mit gemessenem Bromwasserstoff umgesetzt. Zwischen verbrauchtem Trimethylamin und Bromwasserstoff und freigesetztem Methan ergab sich erwartungsgemäss (vgl. Gleichungen S. 14) ein Molverhältnis von 1 : 4 : 3. Das entstandene Aluminiumtrimethyl stand zum eingesetzten Quecksilbersilyl im Verhältnis 1 : 4. Bei quantitativem Ablauf der Reaktion gemäss der Gleichung



sollten 2 Mol Aluminiumtrimethyl auf 3 Mol der Quecksilberverbindung entstehen. Das gefundene Verhältnis 1 : 4 zeigte, dass nur ein Teil des Quecksilbersilyls im obigen Sinne mit Aluminium reagiert hatte. Der restliche Teil der praktisch quantitativ verbrauchten Verbindung war vermutlich, ohne in Kontakt mit Aluminium gekommen zu sein, thermolytisch zu Quecksilber und Hexamethyldisilan zerfallen.

x) Es gibt allerdings autokomplexe Metallverbindungen, deren Koordination mit Elektronendonatoren wie Trimethylamin nur teilweise aufgespalten werden kann. So wird zum Beispiel das hochassozierte Berylliumdimethyl bei Einwirkung von Trimethylamin nur bis zum $(\text{Me}_2\text{Be} \cdot \text{NMe}_3)_2$ abgebaut ²².

Zur Isolierung des Hexamethyldisilans wurden nach der Zerstörung des Aluminiumtrimethyls durch die Bromwasserstoff-Einwirkung diejenigen flüchtigen Anteile, welche beim Abziehen aus dem Gesamtumsetzungsprodukt zusammen mit $\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$ mitgeführt worden waren, durch Fraktionieren vom überschüssigen Bromwasserstoff befreit. Es hinterblieb dabei eine Flüssigkeit, aus der durch weiteres Fraktionieren Hexamethyldisilan ($p_{00} = 8.8$ Torr) abgetrennt werden konnte. Es hinterblieb jetzt eine sehr kleine, schwererflüchtige Fraktion ($p_{00} = 3.5$ Torr), welche vermutlich noch etwas Hexamethyldisilan enthielt. Angesichts der Ergebnisse der folgenden Jodbehandlung des nichtflüchtigen Reaktionsprodukts wird vermutet, dass es sich dabei um Oktamethyltrisilan $\text{SiMe}_3\text{-SiMe}_2\text{-SiMe}_3$ handelte (Versuch 13).

Das vermutlich durch Spuren gelösten Quecksilbersilyls schwach gelb gefärbte Öl, in welchem ein polymeres Siliciumdimethyl $(\text{SiMe}_2)_n$ gesehen wurde, wurde anschliessend mit Jod umzusetzen versucht, in der Erwartung, eine Aufspaltung zu Dimethyldijodsilan SiMe_2J_2 zu erhalten.

7. Jodierung des nichtflüchtigen, aluminiumfreien Öls

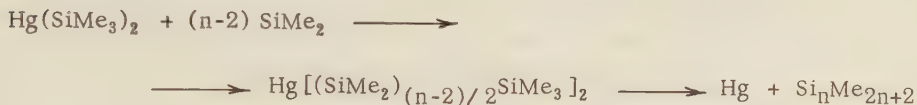
Das schwach gelb gefärbte Öl wurde in Hexan gelöst und an die Luft gebracht; die Lösung entfärbte sich dabei sofort. Das nicht umgesetzte Aluminium wurde durch Filtration abgetrennt. Nun wurde das Hexan durch längeres Abpumpen (2 Stunden) im HV unter gleichzeitigem, mässigen Erwärmen mit dem Fön bis auf den letzten Rest entfernt und das zurückbleibende, farblose, zähflüssige Öl im HV mit Jod zusammengebracht. Bereits nach kurzem Erwärmen mit dem Fön konnte die Bildung eines leichtflüchtigen, flüssigen Spaltprodukts beobachtet werden. Zur Beendigung der Reaktion wurde 12 Stunden lang auf 110° erhitzt.

Bei der anschliessenden Entnahme des bei 0° Flüchtigen hinterblieb ein rot-brauner, schmierig aussehender Rückstand. Das abgezogene Material, eine von überschüssigem Jod braunrot gefärbte Flüssigkeit, wurde zur Beseitigung des Jodgehalts mit Quecksilber behandelt. Die nun farblose Substanz erwies sich nach 0° -Tension und Schmelzpunkt als Trimethylsilyljodid Me_3SiJ (Versuch 14).

Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen

Die Entstehung von Trimethylsilyljodid bei der Jodierung der nichtflüchtigen Produkte bildete eine neue Überraschung und legte nahe, dass im Öl endständig mit Trimethylsilylgruppen besetzte Siliciumdimethylketten vorliegen. Die schon früher festgestellte Tatsache einer teilweise erfolgten Verflüchtigung des Öls, die anfänglich einer Verschleppung durch Aluminiummethyl zugeschrieben wurde, deutete auf das Vorliegen eines Gemisches aus mehreren, verschiedenen "schwerflüchtigen" Methylsilanen des Typs $\text{Si}_n\text{Me}_{2n+2}$ hin. Zur Erklärung des Zustande-

kommens solcher Verbindungen scheint die Annahme einer Reaktion von Bis-(trimethylsilyl)-quecksilber mit Siliciumdimethyl gemäss



am naheliegendsten (vgl. S. 26).

Die zur Umsetzung nötige Reaktionstemperatur von 80°C war offensichtlich eine Hauptursache der vorliegenden, überaus komplizierten Verhältnisse, da diese Temperatur bereits zum thermischen Zerfall von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber führt. Ein beträchtlicher Teil der eingesetzten Quecksilberverbindung war, wie die geringen Ausbeuten an den Umsetzungsprodukten Öl und Aluminiumtrimethyl zeigten, ohne in Kontakt mit Aluminium gekommen zu sein, thermolytisch zu Quecksilber und Hexamethyldisilan zerfallen. Das Öl konnte seiner geringen Menge wegen nur schlecht aus dem Gemisch mit dem überschüssigen Aluminium isoliert werden, wodurch sich die Untersuchung äusserst mühselig und unbefriedigend gestaltete. Diese Schwierigkeiten und in erster Linie die offensichtliche Instabilität von Tris(trimethylsilyl)-aluminium bei 80°C liess uns nach einer Möglichkeit Ausschau halten, die Knüpfung der erstrebten Trimethylsilyl-Aluminium-Bindung unter schonenderen Bedingungen zu erreichen.

Um zugleich einen weiteren Beitrag zur Kenntnis des Bis(trimethylsilyl)-quecksilbers zu liefern, wurde diese Verbindung hierfür wieder als Ausgangsmaterial gewählt. Die Wahl des Reaktionspartners für das Quecksilbersilyl fiel auf den Dimethylaluminiumwasserstoff Me_2AlH .

B. Das Verhalten von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gegenüber Dimethylaluminiumwasserstoff

I. Theoretische Grundlagen

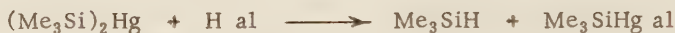
Es hatte sich gezeigt, dass die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit gasförmigem Chlorwasserstoff einerseits Quecksilber und andererseits ein äquimolekulares Gemisch von Trimethylchlorsilan Me_3SiCl und Trimethylsilan Me_3SiH ergibt¹¹, und nicht, wie man zunächst anzunehmen geneigt wäre, Trimethylsilan und Quecksilberchlorid. Da andererseits Me_3SiH mit HgCl_2 reagiert¹¹, ist die Annahme gerechtfertigt, dass im Quecksilbersilyl die Trimethylsilylgruppe positiv und das Quecksilber negativ polarisiert ist^{x)}, so dass die Reaktion so erfolgt, dass zunächst Trimethylchlorsilan Me_3SiCl und

x) siehe Seite 18.

Trimethylsilyl-quecksilber-wasserstoff Me_3SiHgH entstehen, welcher letzterer weiter in Quecksilber und Trimethylsilan zerfällt:



Es sollte daher bei Anwendung von Hydrid-Rest-Verbindungen HR anstelle von Trimethylsilylchlorid Trimethylsilan, und anstelle von Trimethylsilyl-quecksilberwasserstoff Rest-Quecksilber-Trimethylsilyl-Verbindungen R-Hg-SiMe_3 entstehen. Mit Aluminiumwasserstoff oder Methylaluminiumwasserstoffen entstünden also zunächst Aluminium-Quecksilber-Silicium Verbindungen:



Eine möglicherweise stattfindende Freisetzung von Quecksilber sollte gemäss



die Ausbildung einer Si-Al-Bindung zur Folge haben.

Es ergäbe sich hiermit eine Möglichkeit, die Polarisierung gebundenen Wasserstoffs durch eine Umsetzung mit Bis(trimethylsilyl)-quecksilber zu bestimmen. "Saurer Wasserstoff" (wie in HCl) müsste zu Si-Rest-Verbindungen Me_3SiR (wie Me_3SiCl) "hydridischer" Wasserstoff (wie in H al) zu Si-Hg-Rest-Verbindungen Me_3SiHgR (wie $\text{Me}_3\text{SiHg al}$) führen.

Aus Gründen der Einfachheit und Übersichtlichkeit wurde anstelle des Aluminiumwasserstoffs AlH_3 die in Bezug auf H^- nur einfunktionelle Verbindung Dimethylaluminiumwasserstoff Me_2AlH zur Reaktion mit Bis(trimethylsilyl)-quecksilber eingesetzt, wobei im Endeffekt gemäss



eine Aluminiumsilyl-Verbindung $\text{Me}_2\text{AlSiMe}_3$ zu erwarten war.

x) Der negative Charakter des Quecksilbers im Bis(trimethylsilyl)-quecksilber wurde erstmals an der Reaktion mit Quecksilber(II)-jodid beobachtet. Hierbei treten gemäss

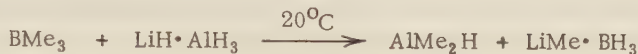


"negatives" und "positives" Quecksilber zu elementarem Quecksilber zusammen³.

II. Besprechung der durchgeführten Untersuchungen

Darstellung und Identifizierung von Dimethylaluminiumwasserstoff

Dimethylaluminiumwasserstoff wurde nach dem von H. J. SCHLESINGER u. Th. WARTICK ²³ angegebenen Prinzip gemäss



hergestellt. Zwei mit gleichen Mengen von Ausgangsstoffen durchgeführte Darstellungen ergaben bei der angewandten Versuchsführung reproduzierbar quantitativen Umsatz (Versuch 15).

Zur Identifizierung der Verbindung wurde die Dampfdruckkurve im Steckventil-Tensiometer nach dem Kompensationsverfahren aufgenommen. Sie entsprach in ihrem Verlauf der erstmals von O. STECHER angegebenen ¹⁵ und später von H. J. SCHLESINGER ²³ bestätigten Kurve (Versuch 16).

1. Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit HAlMe_2 im Molverhältnis 1 : 1 bei Zimmertemperatur (Vorversuch)

a) Durchführung der Umsetzung

Bis(trimethylsilyl)-quecksilber und Dimethylaluminiumwasserstoff wurden im Molverhältnis 1 : 1 abgemessen (je 0,67 mMol) und zusammengebracht. Das Reaktionsgefäss war unmittelbar an ein Stockventil der HV-Apparatur angesetzt; das Ventil wurde nach Zuführung der Reaktanten geschlossen.

Bereits nach kurzem Stehen des Reaktionsgemischs bei Zimmertemperatur gab sich der Ablauf einer Reaktion durch Ausscheidung von Quecksilber zu erkennen. Nach 3 Tagen schien die Reaktion zu Ende zu sein. Das Reaktionsprodukt hatte braunstichig gelbe Farbe. Wie durch Prüfung des Vakuums im Gefäss festgestellt wurde, war bei der Reaktion weder Wasserstoff noch Methan entstanden (Versuch 17).

b) Isolierung und Aufarbeitung des flüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte

Die bei Zimmertemperatur flüchtigen Reaktionsprodukte wurden isoliert. Es hinterblieb das schon bei den Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Aluminium erhaltene schwerflüchtige Öl, das jedoch hier tief bräunlich gelb gefärbt war.

Das flüchtige Material, eine farblose Flüssigkeit, konnte durch fraktionierte Kondensation über ein -78° -Bad in eine Spitzen- und eine Rückstandsfraction aufgetrennt werden.

Die Spitze erwies sich nach Tension und Molekulargewicht als Trimethylsilan; seine Menge wurde durch Messung nach p, v, T zu 0.66 mMol ermittelt.

Der Rückstand, eine beim Kühlen in strahlig gebündelten, spießförmigen, klaren Kristallen erstarrende Flüssigkeit erwies sich nach Tension und Schmelzpunkt als vornehmlich aus Aluminiummethyl bestehend. Die Menge des Aluminiumtrimethyls wurde durch eine Umsetzung mit einer gemessenen Menge Trimethylamin zu 0.51 mMol bestimmt (Versuch 18).

Die Umsetzung von je 0.67 mMol Quecksilbersilyl und Dimethylaluminiumwasserstoff hatte also zu 0.66 mMol Trimethylsilan und 0.51 mMol Aluminiumtrimethyl geführt. Der Menge des erhaltenen Trimethylsilans entsprechend, war der eingesetzte Dimethylaluminiumwasserstoff praktisch quantitativ umgesetzt worden. Der Unterschied zwischen Trimethylsilan- und Aluminiumtrimethylmenge (0.1 mMol) war zunächst noch nicht zu erklären (vgl. hierzu S. 22).

c) Aufarbeitung des nichtflüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte

Die bräunlich-gelbe Farbe des bei Zimmertemperatur nichtflüchtigen, ölartigen Reaktionsprodukts wurde auf gelöstes, nicht umgesetztes Quecksilbersilyl zurückgeführt. Es wurde daher versucht, durch erneute Zugabe von Dimethylaluminiumwasserstoff (0.67 mMol) einen völligen Umsatz zu erzielen. Tatsächlich erfolgte nochmals kräftige Quecksilberabscheidung; nach 4 Stunden war das Reaktionsgemisch völlig entfärbt.

Da zu erwarten war, dass hierbei erneut Trimethylsilan und Aluminiumtrimethyl entstanden waren, wurde zunächst das bei -78°C flüchtige Trimethylsilan isoliert und zu 0.09 mMol bestimmt. Die Menge des gebildeten Aluminiumtrimethyls liess sich aus der Differenz zwischen der Gesamtmenge der vorliegenden Aluminiumverbindungen und der für sich zu bestimmenden Menge des bei der Reaktion nicht verbrauchten Dimethylaluminiumwasserstoffs errechnen.

Die Gesamtmenge der Aluminiumverbindungen ($\text{Me}_2\text{AlH} + \text{Me}_3\text{Al}$), die bei Zimmertemperatur beide "Monolückner" sind, wurde mit einer gemessenen Menge Trimethylamin ermittelt. Die Bestimmung des überschüssigen Dimethylaluminiumwasserstoffs durch Diadduktbildung der einen Hälfte seines Disproportionsierungsprodukts ^{x)} bei -78°C erfolgte nach einem Zeitraum von 2 Tagen.

^{x)} Dimethylaluminiumwasserstoff disproportioniert mit Trimethylamin, vermutlich in einer Zeitreaktion, zu einem Gemisch flüssiger und fester Monoaddukte ²⁴, dessen eine Hälfte bei -78°C ein weiteres Mol Trimethylamin zu einem Diaddukt anlagert ²⁵.

Es ergab sich, dass weitere 0.07 mMol Aluminiumtrimethyl entstanden waren. Die bräunlich-gelbe Farbe des nach der ersten Dimethylaluminiumwasserstoff-Zugabe erhaltenen Reaktionsgemisches ging somit erwartungsgemäss auf überschüssiges, gelöstes Quecksilbersilyl zurück.

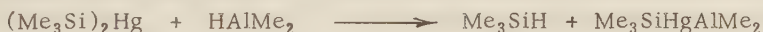
Nach dem Abpumpen der Aluminiumverbindungen verblieb im Rückstand nur mehr eine kleine Menge des öltartigen Produkts, so dass die Vermutung aufkam, dass ein beträchtlicher Teil davon beim Abziehen der Monoaddukte mitgeführt worden war.

Das bei der Reaktion gebildete "Quecksilber" erwies sich überraschenderweise als Aluminiumamalgam (Versuch 19), es war somit bei der Reaktion auch metallisches Aluminium entstanden.

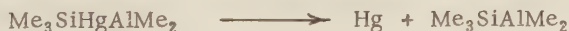
Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen

Die beschriebene Umsetzung hatte im Prinzip die gleichen Verhältnisse ergeben, wie sie in der Reaktion von Quecksilbersilyl mit Aluminium beobachtet worden waren.

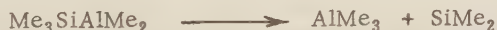
Bis(trimethylsilyl)-quecksilber wurde erwartungsgemäss zunächst durch Dimethylaluminiumwasserstoff gemäss



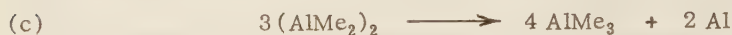
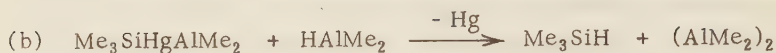
unter Freisetzung von Trimethylsilan aufgespalten. Trimethylsilyl-quecksilber-aluminiumdimethyl $\text{Me}_3\text{SiHgAlMe}_2$ musste nach Austritt des Quecksilbers unter Knüpfung einer Si-Al-Bindung gemäss



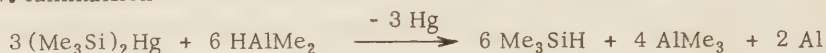
zu der Aluminiumsilyl-Verbindung Trimethylsilyl-aluminiumdimethyl reagiert haben. Die Tatsache, dass anstelle des erwünschten Aluminiumsilyls wiederum nur Aluminiumtrimethyl und "Öl" isoliert werden konnten, zeigte, dass schon bei Zimmertemperatur ein Zerfall des Aluminiumsilyls gemäss



eingetreten sein musste. Das tatsächliche Auftreten der angenommenen Zwischenstufen wurde durch die Entstehung metallischen Aluminiums (s. oben) bestätigt. Bis(trimethylsilyl)-quecksilber kann danach nicht nur mit 1 Mol (a), sondern auch mit 2 Mol (b) Dimethylaluminiumwasserstoff reagieren, wobei gemäss



bzw. summarisch

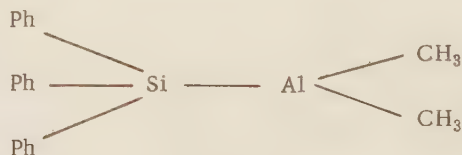


über die Zwischenstufe eines hypothetischen Tetramethyldialans Al_2Me_4 schliesslich Aluminium, Trimethylsilan und Aluminiumtrimethyl entstehen.

Der auffällige Unterschied zwischen entstandener Trimethylsilan- und Aluminiumtrimethyl-Menge wurde nun verständlich: die Mengen der Verbindungen waren nach ihrer Herkunft auf die beiden besprochenen Reaktionswege zu verteilen! Eine quantitative Bestimmung des anfallenden Aluminiums (die in diesem Versuch noch nicht stattfinden konnte) sollte die Berechnung des Anteils der Nebenreaktion (b) (c) gestatten.

Es ergibt sich durch den festgestellten Verlauf der Reaktion die Möglichkeit, nicht nur Silicium-Element-Bindungen (wenn H = positiv, Element E = negativ) direkt zu gewinnen, sondern vielleicht auch E-Hg-Si- oder E-Hg-E-Verbindungen (wenn H = negativ, Element = positiv).

Die Stabilität eines Bindungssystems Si-Al (bzw. allgemein E-E) scheint nach den vorliegenden Ergebnissen in Frage gestellt, wenn die Bindung durch Liganden "gleichartigen Effekts" zu sehr "belastet" wird. Eine Stabilisierung der Bindung wäre denkbar bei Einführung "elektronenabziehender" Liganden am Silicium und Beibehaltung der "elektronenliefernden" Methylgruppen am Aluminium:



Das in der Umsetzung erhaltene öartige Produkt schien eine gewisse, aber nicht messbare Flüchtigkeit zu besitzen. In Übereinstimmung mit dem Ergebnis der vorangegangenen Untersuchungen waren in der Reaktion keine festen Polymeren des Typs $(\text{SiMe}_2)_x$ oder $(\text{SiMe}_2)_6$ entstanden. Es lag daher die Vermutung nahe, dass in dem Öl wiederum ein Gemisch von Methylsilanen $\text{Si}_n\text{Me}_{2n+2}$ vorlag. Da die Menge des Öls keine Untersuchung gestattete, wurde zur endgültigen Klärung der Verhältnisse ein weiterer Umsetzungsversuch mit grösseren Mengen der Ausgangsstoffe angesetzt.

2. Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit HAlMe_2 im Molverhältnis 1 : 1 bei Zimmertemperatur

Nach den im vorangegangenen Versuch gesammelten Erfahrungen ergaben sich jetzt für die Versuchsführung folgende Richtlinien:

1. Vergrößerung des Ansatzes.
2. Messende Verfolgung der Trimethylsilan-Entwicklung zum Zweck der exakten Feststellung des Endpunkts der Reaktion.
3. Quantitative Erfassung des entstehenden Aluminiums.
4. Aufklärung der Zusammensetzung des ölartigen Produkts.

a) Durchführung der Umsetzung

Der Ansatz wurde gegenüber dem vorangegangenen Versuch auf das 5,4fache erhöht. Es wurde wieder ein Molverhältnis von 1 : 1 zwischen Quecksilbersilyl und Dimethylaluminiumwasserstoff (je 3.61 mMol) angewandt.

Das Reaktionsgefäß stand über die HV-Apparatur mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung, so dass die Beendigung der Trimethylsilan-Entwicklung am Stehenbleiben des Druckanstiegs im Reaktionsgefäß ohne weiteres erkannt werden konnte.

Die Umsetzung wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen. Die Entwicklung von Trimethylsilan nahm 51 Stunden, die fast vollständige Entfärbung des Reaktionsgemisches 137 Stunden in Anspruch, entsprechend einer Gesamtreaktionszeit von 5 Tagen 17 Stunden.

Das Reaktionsgemisch hatte jetzt nur mehr einen schwachen Stich ins Gelbe. Es wurde bei der Reaktion kein Wasserstoff oder Methan freigesetzt (Versuch 20).

b) Isolierung und Aufarbeitung des flüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte

Die bei Zimmertemperatur flüchtigen Reaktionsprodukte wurden isoliert und durch Fraktionierung über ein -78° -Bad in Trimethylsilan und die aluminiumtrimethylhaltige, schwererflüchtige Komponente zerlegt (vgl. S. 19). Die nach p, v, T gemessene Trimethylsilanmenge (3.53 mMol) entsprach praktisch der Molmenge des eingesetzten Dimethylaluminiumwasserstoffs. Dieser war demnach vollständig umgesetzt worden.

Die bei -78°C nichtflüchtige Komponente ($p_{00} = 3.1$ Torr, Schmelzintervall -2.0 bis $+12.8^\circ$) bestand, wie durch Umsetzung mit gemessenem Trimethylamin festgestellt wurde, zum Hauptteil aus Aluminiumtrimethyl (2.90 mMol).

Der Grund für die "Unschärfe" des Schmelzpunkts musste in einer Beimischung flüchtiger Bestandteile des neben dem Flüchtigen entstandenen Öls (s. unten) gesehen werden. Versuche, das Aluminiummethyl durch fraktionierte Kondensation rein (Smp. $+15.2^{\circ}$) zu isolieren, scheiterten. Die "Verunreinigungen" mussten also ähnliche Flüchtigkeit wie Aluminiumtrimethyl besitzen (Versuch 21).

c) Untersuchung des nichtflüchtigen Anteils des Reaktionsprodukts

α) Verhalten gegenüber Trimethylamin

Der beim Abziehen des Flüchtigen zurückgebliebene Teil des Reaktionsprodukts, eine schwach gelblich gefärbte, Glas schlecht benetzende, öltartige Flüssigkeit zeigte gegenüber Trimethylamin keine Reaktionsfähigkeit (Versuch 22).

β) Verflüchtigbarkeit

Das Öl wurde im Steckventil-Tensiometer auf eine maximale Temperatur von 50° erhitzt, ohne dass eine messbare Tension auftrat. Auf stärkeres Erhitzen wurde in Anbetracht einer möglicherweise dadurch erfolgenden Veränderung des Stoffs verzichtet (Versuch 23).

Zur Beseitigung der, allerdings sehr schwachen, Gelbfärbung wurden jetzt erneut 3.61 mMol Dimethylaluminiumwasserstoff zum Öl gebracht. Bereits nach 2 Stunden war vollständige Entfärbung eingetreten. Nun wurde das bei Zimmertemperatur Flüchtige abgepumpt und auf Trimethylsilan untersucht; es wurde praktisch kein Trimethylsilan gefunden. Dies zeigte, dass das eingesetzte Quecksilbersilyl, abgesehen von vernachlässigbaren, den Gelbstich des Produkts bedingenden Spuren bereits mit der ersten "Dosis" Dimethylaluminiumwasserstoff quantitativ umgesetzt worden war. Eine Verflüchtigung des Öls beim Abziehen des Dimethylaluminiumwasserstoffs war nicht feststellbar (Versuch 24).

Um auf Verflüchtigbarkeit des Öls mit dem durch Disproportionierung von $\text{Me}_2\text{HAl} \cdot \text{NMe}_3$ resultierenden Adduktgemisch (vgl. Fussnote S. 21) zu prüfen, wurden anschliessend 3.61 mMol Dimethylaluminiumwasserstoff zum Öl kondensiert, sodann mit Trimethylamin zum Addukt umgesetzt und nach 2 Tagen bei Zimmertemperatur abgepumpt. Es trat wiederum keine bemerkbare Verminderung der Ölmenge im Rückstand ein.

Eine Wiederholung des Verflüchtigungsversuchs mit der doppelten Menge "Adduktgemisch" erbrachte das gleiche Ergebnis (Versuch 25).

Es wurde nun untersucht, ob sich nicht wenigstens ein Teil des Öls durch Pumpen über einen längeren Zeitraum bei Zimmertemperatur verflüchtigen liesse. Tatsächlich gelang es, durch 5stündiges Pumpen fast die Hälfte der vorliegenden

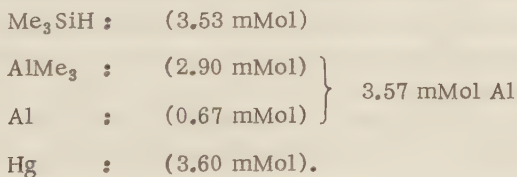
Ölmenge in eine Vorlage zu verflüchtigen. Da die Verflüchtigung ohne den geringsten Druckabfall im Ausgangsgefäß (geprüft bei geschlossenem Weg zur Pumpe) vor sich ging, musste es sich um relativ sehr schwerflüchtige Stoffe (Siedepunkt $> 170^{\circ}\text{C}$) handeln. Das Abpumpen wurde jetzt nicht weiter fortgesetzt, um eine vergleichende Untersuchung der beiden "Öl-Fractionen" V (Verflüchtigtes) und R (Rückstand) durchführen zu können. Die beiden Fraktionen wurden für sich in ihren Gefäßen eingeschmolzen (Versuch 26).

γ) Bestimmung der im Aluminiumamalgam vorliegenden Aluminiummenge

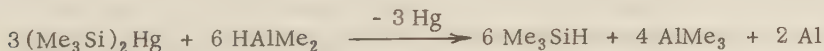
Das den Rückstand R enthaltende Gefäß enthielt auch das bei der Reaktion entstandene, in einem zähflüssigen Klümpchen vereinigte Aluminiumamalgam. Dieses wurde über ein Zerschlagventil abgetrennt, im HV anschliessend mit Äther gewaschen und dann gewogen (0.7404 g). Das gebundene Aluminium wurde durch mehrtägige Behandlung mit halbkonzentrierter Essigsäure abgetrennt und das zurückbleibende Quecksilber gewogen. Die im Amalgam vorliegende Aluminiummenge ergab sich zu 0.0180 g, entsprechend 0.67 mMol (Versuch 27).

Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen

Als Reaktionsprodukte der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Dimethylaluminiumwasserstoff (je 3.61 mMol) waren damit folgende Produkte identifiziert und quantitativ bestimmt worden:

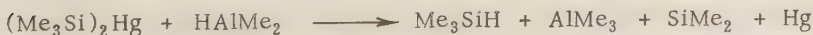


Aus der ermittelten Aluminiummenge errechneten sich die gemäss der Gleichung der Nebenreaktion



entstandenen Trimethylsilan- und Aluminiumtrimethyl-Mengen zu 2.01 mMol bzw. 1.34 mMol.

Die nach der Hauptreaktion



entstandenen Anteile von Trimethylsilan und Aluminiumtrimethyl ergaben sich

hieraus zu $3,53 - 2,01 = 1,52$ mMol bzw. $2,90 - 1,34 = 1,56$ mMol, was dem nach der Gleichung zu erwartenden Molverhältnis ($\text{Me}_3\text{SiH} : \text{AlMe}_3 = 1 : 1$) durchaus entsprach.

Der angenommene Reaktionsverlauf hatte sich somit in der Tat bestätigt.

Das eingesetzte Quecksilbersilyl (3,61 mMol) sollte sich auf die beiden Reaktionen wie folgt, verteilt haben:

Hauptreaktion : 2,60 mMol (= $3,61 - 1,01$)

Nebenreaktion: 1,01 mMol (= $0,67 \cdot \frac{3}{2}$)

Nach der Hauptreaktion wurden aber nur 1,54 mMol Quecksilbersilyl (entsprechend dem Mittelwert $(1,52 + 1,56) / 2$ aus Trimethylsilan- und Aluminium-methyl-Menge) umgesetzt.

Demnach wären $2,60 - 1,54 = 1,06$ mMol unverbrauchtes Quecksilbersilyl zu erwarten gewesen.

Die Tatsache des vollständigen Verbrauchs des eingesetzten Quecksilbersilyls in der Reaktion konnte somit nur durch Annahme einer Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit dem intermediär auftretenden Monosiliciumdimethyl SiMe_2 gedeutet werden.

Es waren dadurch Anhaltspunkte für die Aufklärung der Zusammensetzung des ölartigen Produkts gegeben. Nach dem Ergebnis eines früheren Versuchs (Versuch 14) musste mit dem Vorliegen von Methylsilanen der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{Me}_{2n+2}$ gerechnet werden. Die Endgruppe Me_3Si -solcher Verbindungen kann, wie gezeigt wurde, durch Einwirkung von Jod bei ca. 80° als Trimethylsilyljodid Me_3SiJ abgespalten werden. Da mit Jod keine weitergehende Aufspaltung erfolgt war, wurde das Öl nunmehr durch Brom zu spalten versucht.

δ) Bromierung des Öls und Aufarbeitung der Bromierungsprodukte

Zunächst wurde der bei Zimmertemperatur verflüchtigte Teil V (vgl. S. 25) mit einer überschüssigen Menge Brom zusammengebracht. Das Öl reagierte damit bei Zimmertemperatur lebhaft unter Wärmeentwicklung. Das Reaktionsgemisch wurde, nachdem es 18 Stunden bei Zimmertemperatur im Dunkeln gehalten worden war, zur Beseitigung des Bromüberschusses mit Quecksilber behandelt. Das jetzt entfärbte Bromierungsprodukt, eine leichtbewegliche Flüssigkeit, war bei Zimmertemperatur quantitativ flüchtig.

Einmalige Fraktionierung des Bromierungsprodukts über ein -50° -Bad ergab eine Trennung in zwei Fraktionen unterschiedlicher Flüchtigkeit.

Die Rückstandfraktion ($p_{00} = 5.5$ Torr; Smp. -54° ; $M.G._{gef.} = 215.4$) erwies sich als praktisch reines Dimethyldibromsilan Me_2SiBr_2 ($M.G._{ber.} 217.99$; Smp. -58° ; $p_{00} = 7.1$ Torr).

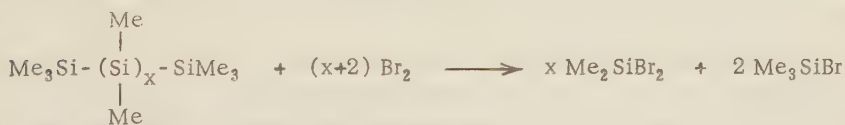
Die Spitzenfraktion ($M.G._{gef.} 171.5$; $p_{00} = 22.8$ Torr) stellte ein Gemisch von 72 Mol-% Trimethylbromsilan Me_3SiBr ($M.G._{ber.} 153.11$; $p_{00} = 29.0$ Torr) mit 28 Mol-% Dimethyldibromsilan Me_2SiBr_2 dar.

Die Umsetzung des bei Zimmertemperatur nicht verflüchtigten Teiles R (vgl. S. 25) des Öls mit Brom ergab im wesentlichen das gleiche Bild. Durch dreimalige Fraktionierung des vorher mit Quecksilber entfärbten Bromierungsprodukts über ein -50° -Bad wurde eine Spitzenfraktion der 0° -Tension 25.5 Torr und eine Rückstandfraktion der 0° -Tension 7.0 Torr erhalten.

Die Spitzenfraktion erwies sich durch das Molgewicht 162.8 wiederum als Gemisch von Trimethylbromsilan (85 Mol-%) und Dimethyldibromsilan (15 Mol-%), während die Rückstandfraktion wiederum reines Dimethyldibromsilan ($M.G._{ber.} 217.99$; $M.G._{gef.} 224.2$) darstellte (Versuch 28).

Diskussion der Ergebnisse und Folgerungen

Die restlos erfolgte Bromierung des Öls hatte ausschliesslich Trimethylsilylbromid und Dimethylbromsilan ergeben. Diese beiden Verbindungen konnten nur durch quantitative Aufspaltung geradkettig verknüpfter Trimethylsilyl- und Dimethylsilyl-Einheiten des Typs Si_nMe_{2n+2} gemäss



entstanden sein.

Für den verflüchtigten Teil V des Öls ergab sich zwischen Trimethylsilylgruppen und Dimethylsilylgruppen das Verhältnis 1 : 0.80.

Der im Rückstand verbliebene Teil R des Öls enthielt Trimethylsilyl- und Dimethylsilylgruppen im Verhältnis 1 : 0.85 gebunden.

Die beiden Teile des Öls unterschieden sich somit im Molverhältnis ihrer Bausteine nur unwesentlich voneinander.

Die Kettenlänge eines reinen Methylsilans des Typs $Me_3Si-(SiMe_2)_x-SiMe_3$ ergibt sich unmittelbar durch Ermittlung des Molverhältnisses zwischen Endgruppen und Zwischengliedern. So ergäbe sich für Oktamethyltrisilan Si_3Me_8 ein Verhältnis $Me_3Si : Me_2Si = 1 : 0.5$, für Dekamethyltetrasilan Si_4Me_{10} ein

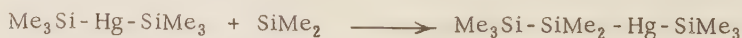
Verhältnis 1 : 1, für Dodekamethylpentasilan $\text{Si}_5\text{Me}_{12}$ ein Verhältnis 1 : 1.5. Ein Molverhältnis 1 : 1 zum Beispiel kann aber auch durch ein äquimolekulares Gemisch von Si_3Me_8 und $\text{Si}_5\text{Me}_{12}$ zustandekommen. Die Komponenten eines derartigen Gemisches unterscheiden sich jedoch wesentlich in ihrer Flüchtigkeit. Ein Verflüchtigungsversuch würde zur Anreicherung der kürzeren Kette in der Spitze bzw. der längeren im Rückstand führen. Spitze und Rückstand würden sich im Molverhältnis ihrer Bausteine beträchtlich voneinander unterscheiden, was hier nicht der Fall war.

Das in den beiden Teilen V und R des Öls festgestellte, weitgehend übereinstimmende Molverhältnis zwischen Endgruppen und Zwischengliedern berechnete somit nach seinem Wert 1 : 0.80 bzw. 1 : 0.85 im Verein mit der festgestellten Verflüchtbarkeit des Teiles V zu dem Schluss, dass es sich bei dem Öl mit grosser Wahrscheinlichkeit vornehmlich um ein Gemisch von Dekamethyltetrasilan $\text{Si}_4\text{Me}_{10}$ und Oktamethyltrisilan Si_3Me_8 handelte.

Bei der Bromspaltung des Öls wurden insgesamt 0.91 mMol Trimethylsilylbromid und 0.75 mMol Dimethyldibromsilan erhalten. Wie auf S. 26 dargelegt ist, mussten 1.06 mMol Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit 1.54 mMol Siliciumdimethyl unter Anlagerung von $2 \cdot 1.06 = 2.12$ mMol Trimethylsilyl reagiert haben. Die Kombination dieser Zahlen mit den Ergebnissen der Bromspaltung erlaubte nun Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des beim Abziehen des Flüchtligen aus dem Gesamtumsetzungsprodukt bzw. bei den durchgeführten Verflüchtigungsversuchen mit Dimethylaluminiumwasserstoff und dem "Monoadduktgemisch" wohl nicht beobachtbaren, aber zweifellos doch eingetretenen "Öl-Verlustes".

Die flüchtigsten Anteile des Öls enthielten demnach $2.12 - 0.91 = 1.21$ mMol Trimethylsilyl und $1.54 - 0.75 = 0.79$ mMol Dimethylsilyl, woraus sich ein Molverhältnis $\text{Me}_3\text{Si} : \text{Me}_2\text{Si} = 1 : 0.65$ errechnet. Dies sprach für überwiegendes Vorliegen von Oktamethyltrisilan neben weniger Dekamethyltetrasilan.

Die Entstehung linearkettiger Methylsilane sollte seine Ursache in einer Reaktion des intermediär auftretenden, vermutlich sehr reaktionsfähigen Monosiliciumdimethyls SiMe_2 mit Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gehabt haben. Der Reaktionsverlauf könnte so gesehen werden, dass eine Einschlebung von Siliciumdimethyl in die Quecksilberverbindung gemäss



erfolgt, wobei das entstehende "höhere Quecksilbersilyl" entweder zu Hg und Si_3Me_8 zerfällt, oder unter Aufnahme eines weiteren Siliciumdimethyls zu $\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_2-\text{Hg}-\text{SiMe}_2-\text{SiMe}_3$ und dann erst erfolgreichem Quecksilberaustritt $\text{Si}_4\text{Me}_{10}$ bildet.

Nach dem Ergebnis der Untersuchungen haben offensichtlich keine höheren Methylsilane als Dekamethyltetrasilan vorgelegen. Dies könnte durch Annahme einer mit der Kettenlänge zunehmenden Zerfallsneigung der hypothetischen "Polysilyl-quecksilber"-Verbindungen erklärt werden.

Die Einschiebung von Monosiliciumdimethyl in Bis(trimethylsilyl)-quecksilber hat eine spielend leicht eintretende Si-Si-Synthese zur Folge und ist grundsätzlich vergleichbar der Einschiebung von Äthylen in Aluminiumalkyle (ZIEGLER-Verfahren zur Herstellung von Polyäthylen). Sie eignet sich, wie ersichtlich, zur Darstellung der Verbindungen Si_3Me_8 und $\text{Si}_4\text{Me}_{10}$, die bisher noch unbekannt waren.

Beschreibung der Versuche

A. Das Verhalten von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gegenüber Aluminium

Bis(trimethylsilyl)-quecksilber wurde durch Umsetzung von Trimethylsilyljodid mit Natriumamalgal im HV bei Zimmertemperatur erhalten. Eine ausführliche Beschreibung der zur Darstellung, Isolierung und Handhabung des Quecksilbersilyls angewandten Methoden ist in meiner Diplomarbeit ³ gegeben.

1. Umsetzungsversuche

Versuch 1: Ermittlung der Reaktionsbedingungen

Als Reaktionsgefäß diente ein für Sublimationsarbeiten entwickeltes Spezialgefäß (Abb. 1), welches mit einem horizontal angesetzten Einführungsrohr und einem Zerschlagventil versehen war.

Mit Hilfe eines Trichterchens wurde in das Reaktionsgefäß eine gewogene, überschüssige Menge reinen Aluminiumpulvers gebracht, ein Tröpfchen Quecksilber zugegeben und das Gefäß anschliessend evakuiert. Zur Aktivierung der Aluminiumoberfläche wurde im Aluminiumblock unter Pumpen auf ca. 200°C erhitzt. Sodann wurde, nach Abkühlen des Gefäßes, das Vakuum mit trockenem Stickstoff gebrochen und das anfangs zugeschmolzene Substanz-Einführungsrohr durch Anritzen und Aufsprengen mit einem glühenden Glaströpfchen geöffnet.

Das umzusetzende Bis(trimethylsilyl)-quecksilber befand sich in einem im HV zugeschmolzenen Glasröhrchen. Das Röhrchen wurde zunächst an einer Stelle ringsum angeritzt und dann gewogen. Anschliessend wurde es etwa zur Hälfte in das horizontale Einführungsrohr eingeschoben und unter entgegenströmendem Stickstoff vorsichtig abgebrochen. Das Einführungsrohr wurde zugeschmolzen, nachdem die beiden Bruchstücke des Substanzröhrchens tief in das Einführungsrohr eingeschoben worden waren. Das Reaktionsgefäß wurde nun nach Kühlen mit Eiswasser hochevakuiert, über das Einführungsrohr ein Rohr mit grösserer Weite als Windkanal geschoben und die im HV bereits bei mässigen Temperaturen (um 50°C) sublimierbaren, gelben Kristalle des Bis(trimethylsilyl)-quecksilbers durch Beschicken des Windkanals mit Warmluft von etwa 50°C (Fön) in das Reaktionsgefäß sublimiert. Nach beendetem Einsublimieren der Substanz wurde das Einführungsrohr vom Reaktionsgefäß, daraufhin das Reaktionsgefäß selbst von der HV-Apparatur durch Abschmelzen getrennt.

Die Bruchstücke des Substanzröhrchens wurden zurückgewogen und ihr Gesamtvolumen durch Ausmessen mit Wasser aus einer Mikrobürette ermittelt. Unter Berücksichtigung des Auftriebs, den das Röhrchen im evakuierten Zustand erfahren hatte, ergab sich nun das Gewicht des angewandten Quecksilbersilyls.

Angewandt:

Al (käufliches Pulver, mit Ligroin entfettet): 0.1410 g = 5.226 mMol;

(Me₃Si)₂Hg: 0.4134 g korr., entsprechend 1.191 mMol

Molverhältnis Al : Hg(SiMe₃)₂ = 4.4 : 1

Beobachtung des Reaktionsverlaufs

Da bei Zimmertemperatur keine Reaktion der beiden Feststoffe eintrat, wurde das Reaktionsgemisch im Trockenschrank einer langsamen Steigerung der Temperatur ausgesetzt.

Bei etwa 60°C erfolgte feinste Verteilung des Quecksilbersilyls auf dem im ganzen Gefäß verteilten Aluminiumpulver; es waren jetzt keine einzelnen Kristalle der Substanz mehr zu sehen, das Metallpulver hatte einheitlich schmutzigrüne Färbung angenommen. In diesem Stadium konnte noch keine Reaktion festgestellt werden. Es wurde nun auf 80°C erhitzt; Der Ablauf einer Reaktion wurde nun sichtbar am langsamen Verschwinden der Gelbfärbung, Ausscheidung von Quecksilber in feinverteilten Tröpfchen am Aluminium und Entstehen einer Flüssigkeit.

Nach etwa 24stündiger Reaktionszeit wurde das entstandene, vermutlich durch Spuren nicht umgesetzten Quecksilbersilyls schwach gelb gefärbte flüssige Reaktionsprodukt über das am Reaktionsgefäß befindliche Zerschlagventil in ein daran angesetztes, zweites Gefäß von gleicher Bauart umzukondensieren versucht; hierbei musste kräftig mit dem Fön erwärmt werden, um wenigstens einen Teil des Produkts in die Vorlage zu bekommen.

Der thermische Zerfall von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber beginnt bei etwa 70°C¹¹. Es entsteht dabei neben Quecksilber stets nur reines, bei Zimmertemperatur leichtflüchtiges Hexamethyldisilan (Sdp. 113°, Smp. 14.0-14.4°). Die in der Reaktion gebildeten schwerflüchtigen Produkte mussten daher einer Reaktion des Quecksilbersilyls mit Aluminium entstammen.

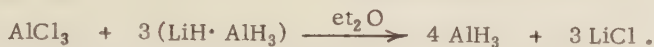
Ergebnis: Bis(trimethylsilyl)-quecksilber reagiert bei 80°C mit Aluminium zu Quecksilber und einem Gemisch verschiedenflüchtiger, flüssiger Stoffe.

Versuch 2: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium, Zerlegung des Reaktionsprodukts in Flüchtliges und Nichtflüchtliges.

Es wurde nach derselben Arbeitstechnik verfahren wie in Versuch 1. Das zur Reaktion mit Quecksilbersilyl eingesetzte Aluminium wurde diesmal durch thermische Zersetzung von "nicht solvatisiertem Aluminiumwasserstoff" bei Temperaturen oberhalb von 120°C dargestellt.

Darstellung von Aluminiumwasserstoff

Die Darstellung von Aluminiumwasserstoff erfolgte durch Umsetzung von Aluminiumchlorid mit Lithiumalanat in Diäthyläther gemäss



Die restlose Entfernung des Äthers geschah durch 12stündiges Abpumpen bei Zimmertemperatur und anschliessendes 2stündiges Abpumpen bei 50°C²⁶. Die Thermolyse des nun praktisch ätherfreien Aluminiumwasserstoffs wurde durch Erhitzen auf 120-130°C vorgenommen; zur Vermeidung der Mitführung des staubfein anfallenden Aluminiumpulvers durch den entwickelten Wasserstoff diente ein Bausch von Quarzwolle im HV-Anschluss-Stutzen des Thermolysegefässes.

Das dargestellte Aluminium wurde anschliessend mit einem Tröpfchen Quecksilber erhitzt, um eine Aktivierung der Metalloberfläche zu erreichen. Nun wurde das Vakuum mit trockenem Stickstoff gebrochen und eine gewogene Probe Bis(trimethylsilyl)-quecksilber auf dieselbe Weise, wie in Versuch 1 beschrieben, auf das Aluminiumpulver sublimiert.

Reaktionsverlauf

Bei 60°C wurde wiederum feinste Verteilung der Quecksilberverbindung auf dem Aluminiumpulver beobachtet. Bei 80°C trat Reaktion ein, kenntlich an der Bildung zum Teil kondensierbarer Flüssigkeit, Ausscheidung von Quecksilber und Verschwindens der Gelbfärbung des Quecksilbersilyls. Die Reaktionszeit betrug 14 Stunden.

Angewandt:

Al (Pulver, dargestellt aus AlH_3): 0.50 g $\sim$ 18.5 mMol;

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: 0.4983 g korr. = 1.436 mMol.

Molverhältnis Al : $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ = 12.9 : 1.

Aufarbeitung:

Der bei Zimmertemperatur flüchtige Anteil des flüssigen Reaktionsprodukts wurde unter Pumpen in ein am Zerschlagventil des Reaktionsgefässes angesetztes zweites Gefäss von gleicher Bauart (Abb. 1) umkondensiert. Es konnte dabei nur ein Teil des flüssigen Materials verflüchtigt werden. Die Reaktion hatte somit erneut ein Gemisch verschiedenflüchtiger, flüssiger Produkte ergeben.

Eigenschaften von Flüchtigem und Nichtflüchtigem

1. Bei Zimmertemperatur Flüchtiges

Es zeigt ein Schmelzintervall von -8 bis $+13^{\circ}\text{C}$. An die Luft gebracht explodiert es heftig unter Abscheidung staubfeinen, weissen Aluminiumoxyds.

2. Bei Zimmertemperatur Nichtflüchtiges

Es stellt eine ölige, hochviskose, Glas schlecht benetzende Flüssigkeit von schwach gelblicher Färbung dar. Dieses Material ist auch bei Erwärmen mit dem Fön nicht zu verflüchtigen. Erhitzt man vorsichtig mit fächernder Flamme, so "kriecht" das Öl an der Gefässwand aus der erhitzten Zone. Der Stoff wird durch Einwirkung von Luft farblos, reagiert nicht mit Wasser und enthält kein gebundenes Aluminium.

Ergebnis: Reines Aluminium, hergestellt durch Thermolyse von Aluminiumwasserstoff, reagiert mit Bis(trimethylsilyl)-quecksilber bei 80° zu Quecksilber und einem flüssigen Produkt. Letzteres lässt sich bei Zimmertemperatur in einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Anteil zerlegen. Der flüchtige Teil enthält eine luftzersetzliche Aluminiumverbindung; der nichtflüchtige Teil ist frei von Aluminium und stellt eine gegenüber Luft und Wasser inerte ölige Flüssigkeit dar.

2. Bearbeitung des flüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte

Versuch 3: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium, Verhalten des Flüchtigen gegenüber Jod.

Durchführung: Reinstes Aluminium (99.99%) in Bandform wurde zunächst mit etwas Quecksilber auf 250° erhitzt. Daraufhin wurde gemäss der in Versuch 1 beschriebenen Arbeitsmethodik eine gewogene Menge Bis(trimethylsilyl)-quecksilber hinzugebracht und die Reaktionspartner anschliessend ca. 12 Stunden lang auf 80° erhitzt.

Angewandt:

Al (99.99%): 2.50 g $\sim$ 92.8 mmol;

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: 0.4059 g korr. = 1.170 mmol.

Molverhältnis Al : $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ = 80 : 1.

Umsetzung und Aufarbeitung

Die Umsetzung zeigte das gleiche Bild wie in Versuch 2. Nach beendgter Umsetzung wurde der flüchtige Anteil der Reaktionsprodukte unter Pumpen in ein U-förmiges, mit Abbrechkapillare versehenes wägbares Gefäss (Abb. 2) kondensiert, hierin eingeschmolzen und daraufhin der Schmelzpunkt bestimmt.

Schmelzpunkt:

Schmelzbeginn:	-8°;
Schmelzen der Hauptmenge:	-2°;
Schmelzen der letzten Kristalle:	+10°.

Das Material gefriert in sternförmig gebündelten, spiessförmigen Kristallen. Bei Zimmertemperatur ist es von mittlerer Viskosität.

Umsetzung mit Jod

Zunächst wurde das Gewicht von Wägegefäß plus Substanz bestimmt und daraufhin der Inhalt des Gefäßes nach Abbrechen der Entnahmekapillare mittels eines Ampullenöffners in ein mit Zerschlagventil versehenes und mit einer überschüssigen Menge Jod beschicktes Reaktionsgefäß (Typ Abb. 1) kondensiert. Das leere Wägegefäß wurde zusammen mit der ohne Splitterbildung abgesprungenen Abbrechkapillare zurückgewogen. Unter Berücksichtigung des Auftriebs, den das Gefäß im evakuierten Zustand erfahren hatte, ergab sich das Gewicht seines Inhalts zu 0.0552 g.

Angewandt:

Flüchtiges:	0.0552 g korr.;
J ₂ :	0.600 g.

Umsetzungsverlauf

Beim Auftauen der Reaktanten erfolgte bei etwa 0°C spontan Reaktion unter starker Nebelbildung und Entstehen einer dünnflüssigen und leichtflüchtigen Flüssigkeit.

Das Reaktionsgefäß blieb nun 12 Stunden lang bei Zimmertemperatur liegen. Anschliessend wurde das entstandene Produkt zur Beseitigung des überschüssigen Jods über das Zerschlagventil in ein zweites, mit Elektrolytkupferpulver (im HV ausgeheizt) beschicktes, ebenfalls mit Zerschlagventil ausgerüstetes Gefäß (Typ Abb. 1) unkondensiert. Nach erfolgter Beseitigung des Jods wurde die farblose Flüssigkeit in ein Wägegefäß kondensiert, gewogen, und anschliessend ihr Schmelzpunkt bestimmt. Das Gewicht des Spaltprodukts ergab sich zu 0.2263 g.

Schmelzpunkt:

Schmelzbeginn:	-71.5°;
Schmelzen der Hauptmenge:	-70.0 bis -61.0°;
Schmelzen der letzten Kristalle:	-60.0°.

Zum Spaltprodukt wurde nun eine überschüssige Menge destillierten Wassers kondensiert und daraufhin das an Silicium gebundene Jod durch eine Titration nach Volhard ermittelt.

Jodbestimmung:

ml 0.1n AgNO ₃ -Lösung vorgelegt:	10.00
ml 0.1n KSCN-Lösung zurücktitriert:	7.00

Verbrauch ml 0.1n AgNO₃-Lösung: 3.00

entsprechend 0.30 mMol J- bzw. 0.0600 g Me₃SiJ.

Beim Abziehen des flüssigen, leichtflüchtigen Jodierungsproduktes war ein krist., gelblich gefärbter Festkörper im Reaktionsgefäß verblieben. Dieser sublimierte beim vorsichtigen Erhitzen mit fächelnder Flamme unter Abscheidung farbloser, stark lichtbrechender Kristalle. Es konnte sich nur um Aluminiumjodid handeln. Die Menge der Substanz wurde durch eine Jodbestimmung nach Volhard ermittelt.

Jodbestimmung

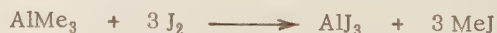
ml 0.1n AgNO ₃ -Lösung vorgelegt:	20.00
ml 0.1n KSCN-Lösung zurücktitriert:	7.92

Verbrauch ml 0.1n AgNO₃-Lösung: 12.08

entsprechend 1.208 mMol J⁻, entsprechend 0.4027 mMol AlJ₃ = 0.1642 g.

Ermitteltes Trimethylsilyljodid und Aluminiumjodid standen somit im Molverhältnis 0.30 : 0.403 = 1 : 1.33.

Da die als Umsetzungsprodukte erwarteten Trimethylsilyl-aluminium-Verbindungen Al(SiMe₃)_nH_{3-n} (n = 3, 2, 1) Molverhältnisse Me₃SiJ : AlJ₃ von 3 : 1 bis herab zu 1 : 1 hätten erwarten lassen, war ein Gehalt des mit Jod umgesetzten Materials an solchen Verbindungen ausgeschlossen. Der Trimethylsilyljodid-Gehalt der flüchtigen Jodierungsprodukte wurde daher auf Jodspaltung von thermolytisch aus Bis(trimethylsilyl)-quecksilber entstandenem Hexamethyldisilan zurückgeführt. Das flüchtige Jodierungsprodukt (0.2263 g) hatte allerdings lediglich 0.0600 g Trimethylsilyljodid enthalten. Die Hauptmenge musste aller Wahrscheinlichkeit nach im Hinblick auf die zur Jodspaltung eingesetzte Menge des flüchtigen Jod in schwer hydrolysierbaren Bindung enthalten haben. Der Schmelzbereich des flüchtigen Jodierungsprodukts liess nun vermuten, dass es sich bei der Hauptmenge um Methyljodid MeJ (Smp. -64°C) gehandelt hatte. Methyljodid konnte aber nur durch Spaltung von Aluminiumtrimethyl gemäss



entstanden sein.

Der Gehalt des flüchtigen Jodierungsprodukts an Methyljodid ergab sich nun aus der Differenz der Gewichtsmengen des gesamten Spaltprodukts und des darin enthaltenen Trimethylsilyljodids:

Gesamtes Spaltprodukt:	0.2263 g
Me ₃ SiJ laut Analyse:	0.0600 g
MeJ:	0.1663 g

entsprechend 1.171 mmol.

Methyljodid und Aluminiumjodid standen somit im Molverhältnis
0.4027 : 1.171 = 1 : 2.91.

Der flüchtige Teil des Umsetzungsproduktes von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium hatte demnach in der Tat Aluminiumtrimethyl enthalten.

Für das Vorliegen von Aluminiummethyl sprach auch das ermittelte Schmelzintervall (-8 bis +10°C) (Literaturschmelzpunkt AlMe₃: 0.0°, korrigiert 1939 zu 15.2°C¹⁵), sowie die in Versuch 2 gemachte Erfahrung der Selbstentzündlichkeit an der Luft und die für Aluminiummethyl charakteristische Kristallform. Die Beimischung von thermolytisch aus dem Quecksilbersilyl gebildetem Hexamethyldisilan wurde für die Unschärfe des Schmelzpunkts verantwortlich gemacht.

Ergebnis: Der flüchtige Teil des Umsetzungsproduktes von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium reagiert mit Jod zu Aluminiumjodid und einem Gemisch von Methyljodid und Trimethylsilyljodid. Die Bildung von Methyljodid und Aluminiumjodid lässt sich nur durch Jodspaltung von Aluminiumtrimethyl gemäss



verstehen, während das Entstehen von Trimethylsilyljodid auf Jodspaltung von Hexamethyldisilan (entstanden durch Thermolyse von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber) gemäss



zurückgeführt werden kann. Das Auftreten von Aluminiumtrimethyl als Komponente des Umsetzungsproduktes von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium lässt einen wesentlich komplizierteren Reaktionsablauf als ursprünglich erwartet, erkennen.

Versuch 4: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium, Zerlegung des flüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte in verschiedenflüchtige Anteile.

Umsetzung:

Angewandt:

Al (99.99%, Band): 4.00 g, entsprechend ~ 0.148 Mol;
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: 0.6768 g korr., entsprechend 1.95 mMol.

Molverhältnis Al : $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ = 76 : 1.

Arbeitsweise analog Versuch 1; Reaktionstemperatur 80°C , Reaktionszeit 3 Tage.

Aufarbeitung

Neben Quecksilber waren wiederum eine bei Zimmertemperatur flüchtige und eine bei Zimmertemperatur nicht flüchtige Flüssigkeit entstanden. Es wurde kein Wasserstoff oder Methan erhalten.

Das Flüchtige wurde unter Pumpen in ein U-förmiges Wägegefäß (Abb. 2) mit Abbrechspitze kondensiert und hierin eingeschmolzen. Es erstarrte beim Köhlen in sternförmig gebündelten, spiessförmigen Kristallen. Die Menge des Flüchtigen wurde gewogen (0.0940 g korr.) und daraufhin über einen Ampullenöffner in das Messröhrchen eines Apparats zur Druckmessung oberhalb Zimmertemperatur (Steckventil-Tensiometer mit Kompensationseinrichtung) eingeführt.

Das Dampfdruckdiagramm des gesamten Flüchtigen wurde nun aufgenommen. Um das flüchtige Material (ca. 0.1 ml) auf seine Einheitlichkeit zu prüfen, wurde anschliessend nacheinander mehrere Male jeweils eine Spitzenfraktion (ca. 0.02 ml) abgetrennt und daraufhin die Dampfdruckkurve des jeweils hinterbleibenden Rückstands aufgenommen. Zur Abnahme der Spitzenfraktion wurde das Quecksilber im U-Rohr des Steckventil-Tensiometers so weit gesenkt, dass die "Spitze" gerade durchdrücken konnte.

Messergebnisse:

I. Dampfdrucke des gesamten Flüchtigen

$^\circ\text{C}$	0.0	11.4	21.6	32.5	39.1	49.1	59.6	69.7
Torr	13.9	19.8	28.0	41.2	51.5	71.9	99.9	137.3
$^\circ\text{C}$	77.4	84.5	88.4	92.8	95.3	99.6	106.8	110.3
Torr	173.6	216.3	244.9	280.2	302.1	350.1	420.3	458.9
$^\circ\text{C}$	114.4	117.2	120.0	122.2	124.2	126.2	127.5	129.0
Torr	512.9	549.2	587.4	621.2	660.3	693.5	715.6	736.6

II. Dampfdrucke des Rückstands nach Entnahme der ersten Fraktion

°C	0.0	10.1	32.7	42.2	51.8	60.2	68.6	81.4
Torr	2.6	5.5	18.7	29.6	45.9	66.2	94.7	151.9

°C	89.4	100.4
Torr	200.4	288.7

III. Dampfdrucke des Rückstands nach Entnahme einer zweiten Fraktion

°C	30.4	42.5	50.7	60.1	69.4	81.3	90.5	99.8
Torr	14.0	25.8	37.1	56.9	84.1	133.2	183.0	249.9

IV. Dampfdrucke des Rückstands nach Entnahme einer dritten Fraktion

°C	31.2	43.2	50.7	59.9	69.1	79.9	89.6	99.8
Torr	13.5	25.0	35.3	53.3	77.9	118.1	165.3	230.4

V. Dampfdrucke des Rückstands nach Entnahme einer vierten Fraktion

°C	31.2	59.8	89.4
Torr	7.0	26.6	79.9

Die Druckwerte der angegebenen 5 Kurven wurden bei steigender Temperatur aufgenommen; bei fallender Temperatur wurden dieselben Werte gemessen, es waren somit durch das Erhitzen keine Zersetzungen eingetreten. Die ermittelten Dampfdruckkurven sind im Anhang graphisch wiedergegeben.

Auswertung der Kurven

Der ungeradlinige Verlauf der Dampfdruckkurve des flüchtigen Gesamtprodukts (I) liess die Uneinheitlichkeit erkennen. Nach Entnahme der flüchtigsten Anteile (Fraktion 1) zeigte der Rückstand eine geradlinige, angenähert dem Aluminiumtrimethyl entsprechende Kurve (II). Zwei weitere Entnahmen ergaben mit dieser Kurve nahezu übereinstimmende Kurven (III, IV), während nach Entnahme der vierten Fraktion das rückständige Material wesentlich tieferliegende Tensionswerte zeigte (Kurve V).

Das flüchtige Gesamtprodukt bestand demnach aus mindestens 3 verschieden-flüchtigen Komponenten.

Die gemessene 0°-Tension des Gesamtprodukts (14 Torr) liess sich nahezu additiv aus den 0°-Tensionen von Hexamethyldisilan (9.0 Torr) und Aluminium-

trimethyl (3.5 Torr) zusammensetzen; die Spitzenfraktion (Fraktion 1) bestand somit vorwiegend aus Hexamethyldisilan.

Die drei zusammenliegenden Kurven II, III und IV ergaben extrapolierte Siedepunkte von 129-133°C, entsprechend dem Siedepunkt von Aluminiumtrimethyl (130°). Die Kurve des Gesamtprodukts nähert sich bei höheren Temperaturen ebenfalls diesem Wert, woraus hervorgeht, dass diese Komponente den Hauptbestandteil darstellen muss.

Das im Rückstand verbliebene Material zeigte einen extrapolierten Siedepunkt von 171°C (Kurve V). Wie spätere Versuche ergaben, handelte es sich dabei mit grosser Wahrscheinlichkeit vorwiegend um Oktamethyltrisilan Si_3Me_8 .

Versuch 5: Umsetzung der vereinigten Fraktionen 3 und 4 von Versuch 4 mit gasförmigem Bromwasserstoff, Bestimmung des Molverhältnisses von freigesetztem Methan und umgesetztem Halogen.

Die genannten Fraktionen des Flüchtrigen wurden mit überschüssigem Bromwasserstoff zusammengebracht. Beim Auftauen der Reaktionspartner erfolgte eine lebhafte Umsetzung unter Ausscheidung weisser Festsubstanz (AlBr_3) und Entwicklung eines mit flüssiger Luft nicht zu kondensierenden Gases (nach dem Ergebnis des Versuchs 3 musste es sich dabei um Methan handeln!). Das Methan wurde getöplert.

Methan erhalten:

p:	94.9 Torr	
v:	223.8 ml	n = 1.163 mMol.
T:	292.8 °K	

Wie durch Fraktionieren des bei der Umsetzung überschüssig gebliebenen Bromwasserstoffs festgestellt wurde, waren bei der Reaktion keine kondensierbaren flüchtigen Verbindungen (etwa Trimethylsilan oder Trimethylsilylbromid) entstanden, wie sie bei der Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-Al}$ -Verbindungen mit HBr zu erwarten waren.

Das in der Reaktion entstandene, bei Zimmertemperatur nichtflüchtige weisse Festprodukt wurde im Wasserbad auf 80° erwärmt, wobei es restlos sublimierte. Die sublimierten Kristalle waren farblos und zeigten starke Lichtbrechung. Es musste sich um Aluminiumbromid handeln. Oberhalb der ansublimierten Kristalle waren Spuren einer viskosen, öligen Flüssigkeit, welche bei Zimmertemperatur keinen Dampfdruck zeigte, zu bemerken. Anschliessend wurde das an Aluminium gebundene Halogen durch Titration nach Volhard bestimmt.

Bromidbestimmung

ml 0.1n AgNO_3 -Lösung vorgelegt:	13.0
ml 0.1n KSCN -Lösung zurücktitriert:	3.2
Verbrauch ml 0.1n AgNO_3 -Lösung	9.8
entsprechend 0.98 mmol Br^- .	

Freigesetztes Gas und umgesetztes Halogen verhielten sich demnach wie 1.163 : 0.98, entsprechend 1.19 : 1.

Um auf eine Beimischung von Wasserstoff zum Methan zu prüfen, wurde im folgenden Versuch 6 wiederum "Flüchtiges" mit Bromwasserstoff umgesetzt und das dabei entwickelte Gas auf quantitative Absorbierbarkeit an Silikagel bei der Temperatur der flüssigen Luft untersucht.

Ergebnis: Die Umsetzung eines durch Fraktionierung abgetrennten Teils des flüchtigen Produkts der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium mit gasförmigem Bromwasserstoff ergab Methan neben Aluminiumbromid ($\text{MeH} : \text{Br}^- = 1 : 1$) und bestätigte damit das Vorliegen von Aluminiumtrimethyl. Bei dieser Umsetzung entstand keine der im Falle des Vorliegens von $\text{Me}_3\text{Si-Ai}$ -Verbindungen zu erwartenden flüchtigen Trimethylsilylverbindungen (Me_3SiH oder Me_3SiBr).

Versuch 6: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium, Verhalten des Flüchtigen gegenüber Bromwasserstoff, Bestimmung des Molverhältnisses von freigesetztem Methan und gebildetem Aluminiumbromid, Prüfung des Methans auf Wasserstoffgehalt.

Durchführung: Etwa 0.2 g Bis(trimethylsilyl)-quecksilber (~ 0.58 mmol) wurden mit 3.00 g 99.99proz. Aluminium (~ 0.111 Mol) 2 Tage lang auf 80°C erhitzt; Molverhältnis $\text{Al} : (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg} = 191:1$.

Das bei der Reaktion entstandene flüchtige Material wurde bei Zimmertemperatur in ein U-förmiges Wägegefäß mit Abbrechspitze (Abb. 2) kondensiert, eingeschmolzen, gewogen und anschliessend über einen Ampullenöffner in das Umsetzungsgefäß (Abb. 1) eingeführt. Die Gewichtsmenge des Flüchtigen ergab sich zu 0.0231 g korr.

Auf das Flüchtige wurde nun überschüssiger Bromwasserstoff kondensiert. Beim Auftauen erfolgte spontan Reaktion unter Gasentwicklung und Bildung weisser Festsubstanz (AlBr_3).

Das in Freiheit gesetzte Methan wurde in eine vor die Hochvakuumpumpe geschaltete, mit flüssiger Luft gekühlte Silikagelfalle (Abb. 3) gezogen ^{x)},

x) Bezüglich des Umgehungs-Teils der Silikagelfalle (Abb. 3) vgl. Versuch 11.

worin es quantitativ festgehalten wurde. Ein Wasserstoffgehalt des Methans war somit nicht gegeben. Das absorbierte Gas begann bei etwa -110°C , entsprechend der Desorptionstemperatur silikagelgebundenen Methans¹⁶ aus der Falle zu entweichen; die Molmenge des Methans wurde durch Töplern bestimmt.

Methan erhalten:

p: 34.7 Torr
v: 222.8 ml n = 0.424 mMol, entsprechend 0.141 mMol
T: 292.2 °K Aluminiummethyl (0.0102 g).

Der bei der Umsetzung nicht verbrauchte Bromwasserstoff wurde mehrmals über ein -120° -Bad (indirekt mit flüssiger Luft gekühltes Propanbad) fraktioniert. Es konnte keine Beimischung von Trimethylsilylbromid oder Trimethylsilan festgestellt werden.

Das entstandene Aluminiumbromid sublimierte bei 80° in glashellen, stark lichtbrechenden Kristallen. Bei der Sublimation "schlich" eine geringe Menge einer farblosen, tensionslosen, ölig fließenden Flüssigkeit mit. Zur Bestimmung der Menge des entstandenen Aluminiumbromids wurde eine überschüssige, gemessene Menge Trimethylamin zukondensiert und über Nacht bei 0°C einwirken gelassen. Sodann wurde das nicht verbrauchte Trimethylamin abgepumpt und nach p v T zurückgemessen.

NMe₃ eingesetzt:

p: 177.0 Torr
v: 673.1 ml n = 6.536 mMol.
T: 292.3 °K

NMe₃ zurückerhalten:

p: 173.1 Torr
v: 673.0 ml n = 6.389 mMol.
T: 292.3 °K

Es wurden 0.147 mMol Trimethylamin umgesetzt. Das Flüchtige (0.0231 g) hatte demnach 0.147 mMol Aluminiummethyl, entsprechend 0.0106 g, enthalten. Die Aluminiummethylenmenge machte somit in diesem Versuch 45.9 Prozent des gesamten, bei Zimmertemperatur flüchtigen Materials aus (der Rest entfiel gemäss Versuch 13 auf Si_2Me_6 und etwas Si_3Me_8).

Entwickeltes Methan und umgesetztes Trimethylamin bzw. Methyl und Aluminium standen im Molverhältnis $0.424 : 0.147 = 2.88 : 1$.

Ergebnis: Die Umsetzung des flüchtigen Teils des Umsetzungsprodukts von Bis-(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium mit gasförmigem Bromwasserstoff ergab Methan und Aluminiumbromid entsprechend dem bei der HBr-Zersetzung von Aluminiumtrimethyl zu erwartenden Molverhältnis ($\text{MeH} : \text{AlBr}_3 = 3 : 1$). Methan wurde durch Ermittlung seiner Desorptionstemperatur von Silikagel identifiziert. Eine Verunreinigung des Methans etwa durch Wasserstoff lag nicht vor;

es können demnach keine Al-H-Bindungen vorgelegen haben. Trimethylsilan Me_3SiH oder Trimethylsilylbromid Me_3SiBr als in Frage kommende Zersetzungsprodukte von $\text{Me}_3\text{Si-Al}$ -Verbindungen wurden nicht gefunden. Das Vorliegen von Aluminiumtrimethyl im flüchtigen Teil des Umsetzungsprodukts des Quecksilbersilyls mit Aluminium kann somit als sichergestellt gelten.

3. Bearbeitung des nichtflüchtigen, öltrartigen Reaktionsprodukts

Versuch 7: Qualitative Untersuchung des Nichtflüchtigen.

Der bei Zimmertemperatur nichtflüchtige Teil des Umsetzungsprodukts stellte ein hochviskoses, schwach gelblich gefärbtes Öl dar. Erwärmte man es (im HV) auf etwa 80°C , so begann es an der Gefäßwand aus der Erhitzungszone "wegzukriechen". Einwirkung von Luft führte zum sofortigen Verschwinden der Gelbfärbung, wobei sich ein grauer "Schleier" feinverteilten Quecksilbers aus-schied. Diese Erscheinung wurde als Zersetzung von Spuren nicht umgesetzten, im Öl gelösten Quecksilbersilyls gedeutet. Das hydrophobe, gegen Luft und Wasser sichtlich indifferente Öl löste sich in Äther und Hexan. Längeres Stehen an der Luft und anschließendes Kochen mit konzentrierter Salzsäure bewirkten keine be-merkbare Veränderung der Substanz.

Versuch 8: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium in Gegenwart einer grösseren Aluminiumtrimethyl-Menge; Prüfung des Öls auf Verflüchtigbarkeit mittels Aluminiumtrimethyl.

Die Versuche 5 und 6 hatten gezeigt, dass bei der Abtrennung des flüchtigen Anteils des Reaktionsprodukts stets geringe Mengen des Öls mitverflüchtigt wurden. Es wurde daher geprüft, ob etwa dem Aluminiummethyl eine spezifische "Schieppwirkung" für das Öl zukäme.

Hierzu wurde zunächst Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium in Gegenwart überschüssigen Aluminiummethyls umgesetzt und anschliessend alles bei Zimmertemperatur Flüchtige abgepumpt.

Angewandt:

Al, 99.99proz., aktiviert durch Erhitzen mit etwas Quecksilberdimethyl auf 80° (das dabei entstandene Aluminiumtrimethyl wurde durch Abpumpen entfernt!): $3.00\text{ g} = 111\text{ mMol}$.

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: 0.1555 g kor. = 0.448 mMol .

AlMe_3 (Smp. $+15^\circ$): $0.0462\text{ g} = 0.641\text{ mMol}$.

Umsetzung: Reaktionstemperatur 80°C, Reaktionszeit 2 Tage.

Flüchtiges erhalten: 0.0535 g (= 0.0462 g zugesetztes AlMe_3 + 0.0073 g Flüchtiges aus Reaktion).

Rückstand: Nichtflüchtiges gelbes Öl, welches bei Zutritt von Luft unter Entfärbung einen grauen "Schleier" feinverteilten Quecksilbers ausscheidet.

Ergebnis: Es gelingt nicht, durch Erhöhung des Mengenverhältnisses von Aluminiumtrimethyl zu Öl eine weitgehende Verflüchtigung des letzteren zu erreichen.

Versuch 9: Versuch einer Verflüchtigung des ölartigen Produkts mittels Aluminiumtrimethyl; Überprüfung des Ergebnisses von Versuch 8.

Durchführung: 4.00 g (~ 148 mMol) 99.99proz. zerkleinertes Aluminiumband wurden zunächst mit 1.4678 g HgMe_2 (6.363 mMol) gemäss



zu 0.3058 g AlMe_3 (4.242 mMol) umgesetzt. Zu dem Gemisch von aktiviertem Aluminium und bereitetem Aluminiumtrimethyl wurden sodann 0.1544 g korr. (0.445 mMol) Bis(trimethylsilyl)-quecksilber sublimiert und das Reaktionsgemisch 2 Tage lang auf 80°C erhitzt.

Nun wurde wieder alles bei Zimmertemperatur Flüchtiges isoliert und gewogen (0.3387 g = 0.3058 g zugesetztes AlMe_3 + 0.0329 g Flüchtiges aus Reaktion).

Ergebnis: Im Rückstand hinterblieb wiederum gelb gefärbtes Öl; eine bemerkbare Verflüchtigung dieser Produkte war nicht festzustellen.

4. Ausarbeitung einer verbesserten Aluminiumtrimethyl-Bestimmung

Zur Bestimmung von Aluminiumtrimethyl wurde die Adduktbildung dieser Verbindung mit Trimethylamin gemäss



mit einer anschliessenden Zersetzung des Addukts gemäss



kombiniert. Gemessen wurden eingesetztes Trimethylamin, eingesetzter Bromwasserstoff und freigesetztes Methan. Um die Genauigkeit der Methode festzu-

legen, wurde zunächst ein Modellversuch mit eingewogenem, reinem Aluminiummethyl (Smp. 15°) durchgeführt. Die Einwaage an Aluminiummethyl lag in der Größenordnung der in den Umsetzungen jeweils erhaltenen Aluminiumtrimethyl-Mengen.

Versuch 10: Modellversuch zur Bestimmung von Aluminiumtrimethyl

1. Me_3Al eingewogen: 0.0520 g, entsprechend 0.721 mMol.

2. Umsetzung mit Trimethylamin:

NMe_3 eingesetzt:

p: 66.0 Torr
v: 513.4 ml n = 1.83 mMol.
T: 296.9°K

NMe_3 zurückerhalten: (aus -78°)

p: 39.0 Torr
v: 510.8 ml n = 1.08 mMol.
T: 296.9°K

Trimethylamin umgesetzt: 0.75 mMol.

Molverhältnis: $\text{Me}_3\text{Al} : \text{NMe}_3 = 0.721 : 0.75 = 1 : 1.04.$

3. Umsetzung des Addukts mit HBr, Bestimmung des entwickelten Methans:

HBr angewandt:

p: 134.5 Torr
v: 520.1 ml n = 3.79 mMol.
T: 296.4°K

HBr zurückerhalten: (aus -78°)

p: 30.0 Torr
v: 509.9 ml n = 0.83 mMol
T: 295.5°K

Bromwasserstoff umgesetzt: 2.96 mMol.

Molverhältnis: $\text{Me}_3\text{Al} : \text{HBr}/4 = 0.721 : 0.740 = 1 : 1.02.$

Methanbestimmung:

p: 43.0 Torr
v: 892.5 ml n = 2.08 mMol.
T: 296.3°K

Molverhältnis: $\text{Me}_3\text{Al} : \text{MeH}/3 = 0.721 : 0.693 = 1 : 0.96.$

Ergebnis: Zwischen eingewogenem Aluminiummethyl, angewandtem Trimethylamin und Bromwasserstoff, sowie freigesetztem Methan ergab sich folgendes Molverhältnis:

$\text{Me}_3\text{Al} : \text{NMe}_3 : \text{HBr} : \text{MeH} = 1 : 1.04 : 4.08 : 2.88$

In Anbetracht der eingesetzten, kleinen Aluminiumtrimethylmenge ist das beschriebene Analysenverfahren als genügend genau zu bezeichnen.

5. Endgültiger Beweis des Vorliegens von Aluminiumtrimethyl im Flüchtigen,
Verhalten des Nichtflüchtigen gegenüber Trimethylamin

Versuch 11: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium, Isolierung des Flüchtigen, Nachweis des Aluminiumtrimethyls durch Bestimmung des Molverhältnisses $\text{NMe}_3 : \text{HBr} : \text{MeH}$ gemäss der in Versuch 10 beschriebenen Methode.

Umsetzung:

Angewandt:

Al (99.99%): 6.00 g, entsprechend etwa 0.222 Mol;
 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: 0.3141 g korr., entsprechend 0.905 mMol.

Molverhältnis Al : $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ = 245 : 1.

Reaktionstemperatur 80°C , Reaktionszeit 24 Stunden.

Menge des flüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte: 0.0582 g korr.

1. Umsetzung des Flüchtigen mit Trimethylamin

NMe_3 angewandt:

p: 54.0 Torr
v: 512.7 ml n = 1.489 mMol.
T: 298.2°K

Beim Auftauen der Reaktanten erfolgte bei etwa 0° eine lebhafte Reaktion unter Bildung weisser, kristalliner Festsubstanz. Das überschüssige Trimethylamin wurde aus einem -78° -Bad abgezogen und dann zurückgemessen:

NMe_3 zurückerhalten:

p: 47.5 Torr
v: 511.8 ml n = 1.309 mMol.
T: 297.9°K

Trimethylamin umgesetzt: 0.180 mMol, entsprechend 0.0130 g Me_3Al .
In den 58.2 mg des flüchtigen Reaktionsprodukts waren also 13.0 mg AlMe_3 enthalten; der Rest entfiel auf Si_2Me_6 und etwas Si_3Me_8 (vgl. Versuch 13).

2. Umsetzung mit Bromwasserstoff:

HBr angewandt:
p: 211.0 Torr

v: 528.0 ml n = 6.074 mMol
T: 294.1°K

HBr zurückerhalten (aus -78°)
p: 187.0 Torr

v: 525.6 ml n = 5.370 mMol
T: 293.6°K

Bromwasserstoff umgesetzt: 0.704 mMol

Das bei der Einwirkung von HBr auf das Flüchtige entstandene Methan wurde in einer vor die Apparatur geschalteten, absperrbaren und mit einer Umgehung ausgerüsteten Silikagelfalle (Abb. 3) unter Kühlen mit flüssigem Stickstoff quantitativ absorbiert. Der überschüssige Bromwasserstoff wurde über die Umgehung (s. Abb. 3) in den Gasmesskolben der Apparatur zurückkondensiert und gemessen. Sodann wurde die Kühlung der Silikagelfalle aufgehoben. Die Menge des nun entweichenden Methans wurde durch Töplern bestimmt.

3. Methanbestimmung:

p: 38.0 Torr
v: 273.5 ml n = 0.566 mMol
T: 294.4 °K

Ergebnis: Der Aluminiumtrimethyl-Gehalt des Flüchtigen wird durch das gemäss



festgestellte Molverhältnis

$$\text{NMe}_3 : \text{HBr} : \text{MeH} = 0.180 : 0.704 : 0.566 = 1 : 3.91 : 3.14$$

mit zufriedenstellender Genauigkeit bestätigt (das dem AlMe_3 beigemischte Si_2Me_6 - vgl. Versuch 13 - wird weder von NMe_3 noch von HBr angegriffen).

Versuch 12: Behandlung des nichtflüchtigen, öltartigen Produkts aus der Umsetzung von Versuch 11 mit Trimethylamin.

NMe₃ angewandt:

p: 121.0 Torr
v: 519.2 ml n = 3.40 mMol
T: 295.9 °K

NMe₃ zurückerhalten:

p: 120.0 Torr
v: 519.1 ml n = 3.39 mMol
T: 295.0 °K

Ergebnis: Der nichtflüchtige, öltartige Rückstand zeigt keine Reaktionsfähigkeit gegenüber Trimethylamin.

6. Nachweis von Hexamethyldisilan im Flüchtigen

Versuch 13: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium, Festlegung der unteren Temperaturgrenze der Reaktion, Bestimmung von Aluminiummethyl, Isolierung und Identifizierung von Hexamethyldisilan.

Durchführung: Käufliches Aluminiumpulver wurde mit Benzol gewaschen und anschliessend im HV getrocknet. Nun wurde etwas Quecksilberdimethyl dazugebracht, 12 Stunden lang auf 150° erhitzt, um eine Amalgamierung der Metalloberfläche zu erreichen, und daraufhin das gebildete Aluminiummethyl ($2 \text{ Al} + 3 \text{ HgMe}_2 \rightarrow 2 \text{ AlMe}_3 + 3 \text{ Hg}$) abgepumpt. Das Metallpulver wurde nun über ein am Gefäss angesetztes Zerschlagventil in ein zweites Gefäss gleicher Bauart (Abb. 1) (versehen mit 2 Zerschlagventilen und einem horizontalen Einführungsrohr) umgefüllt und hierin eingeschmolzen.

Nun wurde wieder eine bekannte Menge Bis(trimethylsilyl)-quecksilber zum Aluminium gebracht und das Reaktionsgemisch anschliessend 12 Stunden lang im Trockenschrank auf 60°C erwärmt. Nach dieser Zeit wurde festgestellt, dass die zuerst in einer verhältnismässig engen Zone am Gefässinnern ansublimierte Substanz sich über das Aluminiumpulver gleichmässig verteilt hatte. Das Reaktionsgefäss, auf seiner ganzen Innenfläche mit Aluminiumpulver bedeckt, hatte schwach gelbliche Färbung angenommen.

Um zu erfahren, ob ein Teil der Quecksilberverbindung bereits bei 60°C, also unterhalb des von E. STAUDE am Druckanstieg festgestellten Zersetzungspunkts (67°C) mit Aluminium reagiert, wurde durch Kühlen eines Ansatzes am Reaktionsgefäss auf flüchtiges, flüssiges Material geprüft. Tatsächlich war schon eine kleine Menge Flüssigkeit entstanden, die in der typischen Kristallform des Aluminiumtrimethyls (sternförmig gebündelte Spiesse) kristallisierte.

Das Reaktionsgefäss wurde nun 48 Stunden lang auf 80°C erhitzt, um eine möglichst vollständige Umsetzung im Sinne der Gleichung



zu erzielen.

Angewandt:

Al (käuferisches Pulver): 4.00 g, entsprechend etwa 0.148 Mol;

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: 0.2360 g = 0.68 mmol.

Molverhältnis Al : $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ = 218 : 1.

Aufarbeitung der Produkte: Das Umsetzungsprodukt wurde diesmal nicht in flüchtiges und nichtflüchtiges getrennt. Das Reaktionsgefäss wurde über eines der beiden Zerschlagventile mit einem zweiten der üblicherweise verwendeten Gefässe (Abb. 1) verbunden. Nach Öffnen des Zerschlagventils wurde das Reaktionsprodukt zunächst im ersten Gefäss mit Trimethylamin behandelt, das überschüssige Trimethylamin anschliessend aus einem -78°-Bad abkondensiert und daraufhin alles bei Zimmertemperatur flüchtige $(\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3, \text{Si}_2\text{Me}_6 \text{ usw.})$

in das Vorlagegefäß kondensiert. Das Reaktionsgefäß wurde nun von der Vorlage durch Abschmelzen getrennt.

Das verflüchtigte Material wurde nun mit Bromwasserstoff umgesetzt und das freigesetzte Methan bestimmt. Trimethylamin, Bromwasserstoff und Methan wurden nach p v T gemessen.

1. Umsetzung mit Trimethylamin:

NMe₃ angewandt:

p : 59.3 Torr

v : 513.2 ml $n = 1.640$ mMol.

T : 297.6 °K

NMe₃ zurückerhalten (aus -78°):

p : 53.5 Torr

v : 512.7 ml $n = 1.474$ mMol.

T : 298.3 °K

Trimethylamin umgesetzt: 0.166 mMol.

2. Umsetzung mit Bromwasserstoff:

HBr angewandt:

p : 158.2 Torr

v : 522.7 ml $n = 4.471$ mMol.

T : 296.6 °K

HBr zurückgehalten (aus -78°C):

p : 135.5 Torr

v : 520.7 ml $n = 3.811$ mMol.

T : 296.9 °K

Bromwasserstoff umgesetzt: 0.660 mMol.

3. Methanbestimmung:

p : 34.0 Torr

v : 273.7 ml $n = 0.502$ mMol.

T : 297.2 °K

Ergebnis der AlMe₃-Bestimmung:

$\text{NMe}_3 : \text{HBr} : \text{MeH} = 0.166 : 0.660 : 0.502 = 1 : 3.97 : 3.02,$

entsprechend 0.166 mMol AlMe₃ (0.0119 g).

Zwischen eingesetztem Bis(trimethylsilyl)-quecksilber und gebildetem Aluminiumtrimethyl ergibt sich damit anstelle des theoretisch zu erwartenden Molverhältnisses von 2 : 3 ein Molverhältnis von 4 : 1. Dies bedeutet, dass nur ein Teil des Quecksilbersilyls mit Aluminium reagiert hatte.

Aus dem bei der Reaktion nicht verbrauchten Bromwasserstoff wurde vor der Rückmessung im Volumenmesskolben durch Fraktionieren über ein -78°-Bad eine "schwererflüchtige" Flüssigkeit (Smp. um 0°) abgetrennt. Sie wurde zur Messung der 0°-Tension in ein Steckventil-Tensiometer eingeführt.

Die Messung der 0°-Tension des gesamten flüssigen Materials ergab 8.8 Torr. Nun wurde das Quecksilber im U-Rohr des Kompensations-Steckventil-Tensio-meters so gestellt, dass alles Material der 0°-Tension 8 Torr gerade noch durchdrücken konnte.

Es gelang auf diese Weise eine Trennung der Flüssigkeit in 0.0123 g Hexamethyldisilan (0°-Tension 8.8 Torr) und eine sehr kleine, vermutlich noch Hexamethyldisilan-haltige, schwererflüchtige Komponente der 0°-Tension 3.5 Torr.

Ergebnis: Die Reaktion zwischen Bis(trimethylsilyl)-quecksilber und Aluminium setzt bereits bei 60° ein; ein mit brauchbarer Geschwindigkeit verlaufender Umsatz erfordert jedoch 80°C. Der Aluminiumtrimethylgehalt des flüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte wurde gemäss der in Versuch 10 beschriebenen Methode ermittelt. Eingesetztes Quecksilbersilyl und gebildetes Aluminiumtrimethyl standen im Verhältnis 4 : 1. Dies zeigt, dass nur ein Teil des Quecksilbersilyls mit Aluminium gemäss



reagiert hatte. Ein Teil des restlichen Quecksilbersilyls wurde thermolytisch zu Quecksilber und Hexamethyldisilan zersetzt. Letzteres konnte von einer mengenmässig kleineren, schwererflüchtigen, flüssigen Komponente (vermutlich Si_2Me_6 , s. Versuch 14) abgetrennt und durch Tensionsmessung identifiziert werden. Der Rest des Quecksilbersilyls musste sich anderweitig, eventuell mit Zwischenprodukten der Gesamtreaktion (etwa SiMe_2^{X}) umgesetzt haben; dies konnte aber erst nach dem Ergebnis des Versuchs 14 geschlossen werden.

7. Jodierung des nichtflüchtigen, aluminiumfreien Öls

Versuch 14: Isolierung des Öls und Umsetzung mit Jod.

In das Reaktionsgefäss (s. Versuch 13) wurde über das zweite Zerschlagventil reines, trockenes Hexan einkondensiert und das gelblich gefärbte Öl darin gelöst. Die schwach gelbstichige Lösung wurde nun an der Luft durch Filtration vom nicht umgesetzten Aluminium abfiltriert, wobei sie sich entfärbte. Die Lösung wurde anschliessend in eines der üblicherweise verwendeten Reaktionsgefässe (Abb. 1) eingebracht. Das Gefäss stand über Hahn und Schliff mit der HV-Apparatur in

^{X)} Ein Versuch hatte gezeigt, dass Bis(trimethylsilyl)-quecksilber und Aluminiumtrimethyl unter den Bedingungen der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium nicht miteinander reagieren.

Verbindung; es war mit Zerschlagventil und einem vertikalen Einführungsrohr (zur Zugabe des Jods) versehen. Nach Schliessung des Einführungsrohres mit einem dicht schliessenden Gummistopfen, Einfrieren der Lösung mit flüssiger Luft und Zuschmelzen des Einführungsrohres am oberen Ende wurde das Gefäss hochevakuiert. Nun wurde das Hexan durch 2stündiges Abpumpen unter gleichzeitigem mässigen Erwärmen mit dem Fön restlos abgezogen. Das Vakuum wurde hierauf mit trockenem Stickstoff gebrochen, das Einführungsrohr durch Anritzen und Aufsprengen mit einem glühenden Glaströpfchen geöffnet und 200 mg reines Jod mittels eines, bis auf den Boden reichenden Trichterchens unter entgegenströmendem Stickstoff eingefüllt. Nun wurde die Einfüllöffnung wieder mittels Gummistopfen geschlossen, das Umsetzungsgefäss eingefroren und der Einfüllstutzen zugeschmolzen. Das Gefäss wurde nun sofort evakuiert und zugeschmolzen.

Nach kurzem Erwärmen des Reaktionsgemisches (Öl + Jod) mit dem Fön konnte die Bildung einer leichtflüchtigen, von gelöstem Jod braunrot gefärbten Flüssigkeit festgestellt werden. Um völliges Durchreagieren zu erreichen, wurde über Nacht im Trockenschrank auf 110° erhitzt. Neben der leichtflüchtigen Flüssigkeit entstand bei der Reaktion ein nichtflüchtiger, schmierig aussehender, rotbraun gefärbter Körper.

Identifizierung des flüchtigen Spaltprodukts

Der bei 0°C flüchtige Anteil des Jodierungsprodukts wurde zur Beseitigung gelösten, überschüssigen Jods im HV auf trockenes Quecksilber gebracht. Das dadurch entfärbte Produkt wurde nun in ein Steckventil-Tensiometer eingeführt und die 0° -Tension bestimmt.

Die 0° -Tension des flüchtigen Anteils der Jodierungsprodukte ergab sich zu 11 Torr. Um die Einheitlichkeit des Stoffs zu prüfen, wurde etwa die Hälfte davon abgetrennt und die Tension des Rückstands bestimmt; sie ergab sich wiederum zu 11 Torr. Eine abermalige Halbierung ergab einen Rückstand der 0° -Tension 9 Torr. Der ermittelten 0° -Tension entsprechend musste es sich dabei um Trimethylsilyljodid ($p_{00} = 9$ Torr; gef. 11-9 Torr) handeln. Um ganz sicher zu gehen, wurde noch der Schmelzpunkt der Substanz bestimmt.

Schmelzpunkt des flüchtigen Jodierungsprodukts

Das wieder vereinigte flüchtige Jodierungsprodukt wurde in eine kleine, mit Abschmelzstelle versehene Ampulle kondensiert und darin eingeschmolzen. Die Flüssigkeit wurde an einem Ende des Röhrchens ausgefroren und letzteres sodann in ein auf -70°C gekühltes (Trockeneis !) Methanolbad eingeführt. Die Ampulle wurde in dem das Bad enthaltenden Dewarbecher vertikal so fixiert, dass das eine Ende, in dem sich die ausgefrorene Substanz befand, nach oben zeigte. Nun wurde das Bad unter Rühren langsam erwärmen gelassen und dabei das Ver-

halten der Kristalle durch einen Sichtstreifen am Dewargefäss beobachtet. Die Ablesung der Schmelztemperatur erfolgte an einem Präzisionsthermometer. Es ergab sich folgendes Bild:

Schmelzbeginn:	-60,0°;
Schmelzen der Hauptmenge:	-57,0°;
Schmelzen der letzten Kristalle:	-57,0°.

Das ermittelte Schmelzintervall lag im unmittelbaren Bereich des Schmelzpunkts von Trimethylsilyljodid (-56,0°C). Das ursprüngliche Öl musste somit Trimethylsilyl-Gruppen gebunden enthalten haben.

Ergebnis: Der nichtflüchtige Teil des Umsetzungsprodukts von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Aluminium, ein viskoses Öl, in dem bislang ein polymeres Siliciumdimethyl (SiMe_2)_x vermutet worden war, gab mit Jod bei 80° zweifelsfrei Trimethylsilyljodid und einen in seiner Zusammensetzung nicht festgestellten, da nichtflüchtigen, festen Rückstand, der rotbraun gefärbt war. Dies lässt vermuten, dass im Öl endständig mit Trimethylsilylgruppen besetzte Siliciumdimethyl-Ketten des Typs $\text{Si}_n\text{Me}_{2n+2} = \text{SiMe}_3(\text{SiMe}_2)_{n-2}\text{SiMe}_3$ vorlagen^{x)}, die wahrscheinlich einer Reaktion von Siliciumdimethyl mit Bis(trimethylsilyl)-quecksilber entstammten, woraus gleichzeitig geschlossen werden muss, dass im nichtflüchtigen Rückstand der Jodierung endständig mit Jod besetzte Siliciumdimethyl-Ketten vorlagen, welche die Eigenschaft haben müssen, von Jod nicht gespalten zu werden.

Auf Bilanzen in den vorangegangenen Versuchen musste verzichtet werden, da die Verhältnisse erst in qualitativer Hinsicht aufzuklären waren.

B. Das Verhalten von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gegenüber Dimethylaluminiumwasserstoff

Versuch 15: Darstellung von Dimethylaluminiumwasserstoff

Zur Darstellung von Dimethylaluminiumwasserstoff wurde nach dem Verfahren von H. I. SCHLESINGER und Th. WARTICK ätherfreies Lithiumalanat mit Bortrimethyl bei Zimmertemperatur gemäss



umgesetzt^{2 3}.

^{x)} Es sei in diesem Zusammenhang auf die bei Zimmertemperatur in der Dunkelheit erfolgende Si-Si-Spaltung von $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$ durch J_2 hingewiesen³.

Durchführung: Die Umsetzung wurde in einem an die HV-Apparatur angesetzten, abschmelzbaren, mit Zerschlagventil und (mittels Schliffstopfen verschliessbaren) Einfüllstutzen versehenen 800 ml-Kolben (Abb. 4) durchgeführt.

Das Reaktionsgefäss wurde nach Evakuieren mit trockenem Stickstoff gefüllt und durch den Einfüllstutzen unter entgegenströmendem Stickstoff die zur Umsetzung vorgesehene Menge ätherischer Lithiumalanatlösung einpipettiert. Die eingeführte Lösung wurde bei geschlossenem Stutzen mit flüssigem Stickstoff eingefroren, der Kolben nach Evakuieren wieder mit Stickstoff gefüllt und nun der Einführungsstutzen zugeschmolzen. Nach Hochevakuieren wurde das Lösungsmittel Äther, zunächst bei Raumtemperatur, unter Pumpen abgezogen. Zur Beseitigung noch anhaftenden Äthers wurde anschliessend 2 Stunden auf 80°C erwärmt. Auf das von Äther restlos befreite Lithiumalanat wurde nun eine nach $p \cdot v \cdot T$ abgemessene, überschüssige Menge reinen Bortrimethyls kondensiert, das Gefäss daraufhin zugeschmolzen und 3 Tage bei Zimmertemperatur gehalten. Der jetzt neben weisser Festsubstanz eine klare, hochviskose, schwerflüchtige Flüssigkeit enthaltende Reaktionskolben wurde nun über das Zerschlagventil wieder mit der HV-Apparatur verbunden und daraufhin sein flüchtiger Inhalt unter Pumpen bei Raumtemperatur von dem festen, nichtflüchtigen Reaktionsprodukt abgezogen. Das überschüssige Bortrimethyl wurde durch dreimalige fraktionierte Kondensation über ein -50°-Bad vom Dimethylaluminiumwasserstoff abgetrennt und zurückgemessen.

Angewandt:

LiAlH_4 : 11.0 ml 1.375molare ätherische Lösung,
entsprechend 15.13 mMol LiAlH_4 .

BMe_3 ($p_{780} = 32.0$ Torr, entsprechend dem Literaturwert):

p : 540.2 Torr

v : 671.3 ml $n = 19.92$ mMol.

T : 291.9 °K

BMe_3 nach der Reaktion zurückerhalten:

p : 137.1 Torr

v : 630.8 ml $n = 4.72$ mMol.

T : 294.1 °K

Bortrimethyl umgesetzt: 15.20 mMol

Ergebnis: Das Molverhältnis zwischen eingesetztem Lithiumalanat und umgesetztem Bortrimethyl $15.13 : 15.20 = 1 : 1$ bestätigt den quantitativen Verlauf der Umsetzung im Sinne der Reaktionsgleichung (S. 52). Die Ausbeute an Dimethylaluminiumwasserstoff errechnet sich, bezogen auf das umgesetzte Bor-

trimethyl zu 0.8825 g (15.20 mMol). Ein mit gleichen Mengen der Ausgangsstoffe wiederholter Versuch erbrachte das gleiche Ergebnis: Die Umsetzung verläuft also bei der geschilderten Versuchsführung reproduzierbar quantitativ.

Versuch 16: Identifizierung des dargestellten Dimethylaluminiumwasserstoffs durch Aufnahme der Dampfdruckkurve

Die Festlegung der Dampfdruckkurve erfolgte durch Ausmessen der Druckwerte in einem Temperaturbereich von 23.3 bis 99.0°C. Die Messung erfolgte nach dem Kompensationsverfahren (Messung bei konstantem Volumen). Das die Substanz enthaltende Steckventil-Tensiometer wurde in ein Glycerinbad getaucht, welches durch eine mit Kontaktthermometer regelbare Heizspirale erwärmt wurde. Für gute Durchmischung des Bades sorgte ein wirksamer Rührer, wodurch eine rasche Temperatureinstellung gewährleistet wurde. Die Temperaturen wurden an einem in Zehntel Grad eingeteilten Präzisionsthermometer abgelesen. Kompensiert wurde stets bei eingetretener Temperaturkonstanz.

Messwerte:

°C	23.3	30.6	41.5	49.0	60.8	69.6	78.7	90.3	99.0
Torr	1.9	2.8	6.1	9.0	17.4	27.7	43.4	74.4	109.2

Nach diesen Werten wurde die im Anhang wiedergegebene Dampfdruckkurve von Dimethylaluminiumwasserstoff gezeichnet. Sie entspricht in ihrem Verlauf der von O. STECHER ¹⁵ und später von H. I. SCHLESINGER ²³ beschriebenen Kurve.

1. Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit HAlMe_2 im Molverhältnis 1 : 1 bei Zimmertemperatur (Vorversuch)

Versuch 17: Durchführung der Umsetzung

Die Einführung einer genau gewogenen Menge Bis(trimethylsilyl)-quecksilber in das Reaktionsgefäß (Abb. 1) erfolgte in der in Versuch 1 beschriebenen Weise. Das mit zwei Zerschlagventilen und Abschmelzstelle versehene Umsetzungsgefäß wurde unmittelbar an ein Stockventil der HV-Apparatur angesetzt. Es wurde die gleiche Molmenge Dimethylaluminiumwasserstoff zum Quecksilbersilyl kondensiert. Die Dosierung des Dimethylaluminiumwasserstoffs, dessen Dichte bei Zimmertemperatur 0.79 beträgt ²⁵, erfolgte durch Abmessen in einem geeichten Messröhrchen der HV-Apparatur. Das Reaktionsgefäß wurde nach Einführung der Reaktanten zugeschmolzen und bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Angewandt:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: 0.2313 g korr. = 0.667 mmol;

Me_2AlH : 0.049 ml = 0.0387 g = 0.667 mmol.

Beobachtung der Reaktion:

Der Ablauf einer Reaktion bei Zimmertemperatur gab sich durch Ausscheidung von Quecksilber und langsames Verschwinden der gelben Kristalle des Quecksilber-silyls zu erkennen. Nach 3 Tagen schien die Reaktion zum Stillstand gekommen zu sein. Das flüssige Reaktionsprodukt war braunstichig gelb gefärbt. Wie durch Prüfung des Vakuums im Reaktionsgefäß festgestellt wurde, war bei der Reaktion kein Wasserstoff oder Methan entstanden.

Versuch 18: Isolierung der flüchtigen Reaktionsprodukte

An das Zerschlagventil des Umsetzungsgefäßes (I) wurde ein an die Stock-apparatur angeschlossenes zweites Gefäß (II) von gleicher Bauart (Abb. 1) ange-setzt. Das Zerschlagventil wurde geöffnet und die Hauptmenge der flüchtigen Produkte zunächst unter Kühlen der Gefäße I und II auf 0°C in die Apparatur kondensiert. Um die letzten Reste des flüchtigen Materials zu gewinnen, wurde das Gefäß I auf Zimmertemperatur gebracht und solange abgepumpt, bis bei ge-schlossenem Ventil zur HV-Apparatur während eines längeren Zeitraums keine Vakuumverschlechterung mehr auftrat. Das Gefäß II enthielt jetzt einen Tropfen einer bei 0°C absolut nichtflüchtigen, bei Zimmertemperatur sehr schwerflüchti-gen, hochviskosen, farblosen Flüssigkeit; der Tropfen wurde wieder mit dem im Gefäß I verbliebenen, tief braungelb gefärbten, öligen Rückstand vereinigt.

Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte

Der flüchtige Anteil des Reaktionsprodukts, eine farblose Flüssigkeit, konnte durch dreimalige fraktionierte Kondensation über ein -78°C-Bad quantitativ in folgende zwei, sich in der Flüchtigkeit erheblich voneinander unterscheidende Komponenten zerlegt werden:

1. Bei -78°C flüchtige Komponente

$p_{-78^\circ} = 6.9 \text{ Torr}$

Menge:

a) durch Messung nach $p \cdot v \cdot T$ bestimmt:

p : 177.2 Torr

v : 67.1 ml $n = 0.66 \text{ mmol}$;

T : 291.0 °K

b) durch Wägung bestimmt zu $0.0488 \text{ g} = 0.658 \text{ mmol Me}_3\text{SiH}$.

Das Molekulargewicht errechnet sich aus

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot v} = \frac{0.0488 \cdot 62364 \cdot 291.0}{177.2 \cdot 67.1} \text{ zu } 74.5.$$

Es handelte sich demnach um Trimethylsilan Me_3SiH ($p_{780} = 6.1 - 7.1 \text{ Torr}$, $M.G._{\text{ber.}} = 74.20$), dessen ermittelte Molzahl der zum Einsatz gelangten Dimethylaluminiumwasserstoff-Menge (0.667 mmol) entsprach. Somit war der gesamte Dimethylaluminiumwasserstoff bei der Reaktion verbraucht worden.

2. Bei -78°C nichtflüchtige Komponente

Die bei -78°C nichtflüchtige Komponente, eine klare, farblose Flüssigkeit mittlerer Zähigkeit, erstarrte beim Kühlen in klaren, strahlig gebündelten, spießförmigen Kristallen, der charakteristischen Kristallform des Aluminiumtrimethyls.

$p_{00} = 3.0 \text{ Torr}$;

Schmelzintervall: $+6.0$ bis $+13.5^\circ$.

Diese Fraktion bestand also in der Hauptmenge aus Aluminiumtrimethyl ($p_{00} = 2.7 \text{ Torr}$; Smp. 15.2°). Der Aluminiumtrimethyl-Gehalt wurde durch eine quantitativ durchgeführte Umsetzung mit Trimethylamin ermittelt:

NMe_3 angewandt:

p : 97.9 Torr

v : 627.0 ml $n = 3.38 \text{ mmol}$.

T : 291.3°K

Die Reaktion setzte beim Auftauen der Reaktionspartner etwa bei 0° unter grosser Lebhaftigkeit ein, es bildete sich ein weisser, kristalliner Festkörper ($\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$).

Die Abtrennung des überschüssigen Trimethylamins erfolgte durch Fraktionieren des Umsetzungsprodukts über ein -78° -Bad.

NMe_3 zurückerhalten:

p : 83.2 Torr

v : 625.5 ml $n = 2.87 \text{ mmol}$.

T : 291.0°K

Trimethylamin umgesetzt: 0.51 mmol , entsprechend $0.51 \text{ mmol Aluminiumtrimethyl}$.

Die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Dimethylaluminiumwasserstoff hatte also zu 0.66 mMol Trimethylsilan und 0.51 mMol Aluminiumtrimethyl geführt.

Versuch 19: Aufarbeitung des nichtflüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte

Die bräunlich gelbe Farbe des nichtflüchtigen, öltartigen Produkts wurde auf gelöstes, nicht umgesetztes Quecksilbersilyl zurückgeführt. Es wurde daher versucht, durch erneute Zugabe von Dimethylaluminiumwasserstoff eine völlige Entfärbung des Produkts zu erreichen.

Es wurden wiederum 0.049 ml Dimethylaluminiumwasserstoff, entsprechend etwa 0.67 mMol, zugemessen. Das Gefäß-System I + II wurde nach Einkondensieren des Dimethylaluminiumwasserstoffs in I zugeschmolzen und daraufhin das Verhalten seines Inhalts bei Zimmertemperatur beobachtet:

Bereits einige Minuten nach dem Auftauen erfolgte kräftige Quecksilberabscheidung, die Färbung hellte sich zusehends auf. Das Reaktionsgemisch war nach 4 Stunden völlig entfärbt.

Das Gefäß-System wurde nun über das am Gefäß II befindliche Zerschlagventil mit der Stockapparatur verbunden. Zur Abtrennung des bei der Reaktion vermutlich wiederum entstandenen Trimethylsilans wurde über das nun auf -78°C gekühlte Gefäß II fraktioniert. Die dabei erhaltene Spitze erwies sich als einheitliche Substanz der -78° -Tension 6.5 Torr; sie stellte somit Trimethylsilan dar.

Menge von Me_3SiH :

p: 29.8 Torr

v: 52.6 ml $n = 0.085 \text{ mMol}$.

T: 295.2°K

Die Menge des neben Trimethylsilan gebildeten Aluminiumtrimethyls ergab sich als Differenz zwischen der Gesamtmenge der vorliegenden Aluminiumverbindungen und der gesondert zu bestimmenden Menge des bei der Reaktion nicht verbrauchten Dimethylaluminiumwasserstoffs.

Bestimmung der Gesamtmenge der im Rückstand verbliebenen Aluminiumverbindungen (Me_2AlH und evtl. Me_3Al durch Umsetzung mit gemessenem Trimethylamin zu den Monoaddukten ^{x)})

^{x)} Dimethylaluminiumwasserstoff disproportioniert mit Trimethylamin, vermutlich in einer Zeitreaktion, zu einem Gemisch flüssiger und kristalliner Monoaddukte ²⁴, dessen eine Hälfte bei -78°C ein weiteres Trimethylamin zum Diaddukt anlagert; das Diaddukt zerfällt bei Temperaturen oberhalb -33°C ²⁵. Aluminiumtrimethyl bildet bei -78°C kein Diaddukt.

NMe₃ angewandt:

p: 83.1 Torr
v: 625.6 ml n = 2.85 mMol.
T: 293.0 °K

Die Reaktion führte zu einem Gemisch von Kristallen und Flüssigkeit. Die Abtrennung des überschüssigen Trimethylamins erfolgte durch Fraktionieren des Reaktionsgemischs über ein -30°-Bad.

NMe₃ zurückerhalten:

p: 63.9 Torr
v: 623.7 ml n = 2.18 mMol.
T: 292.7 °K

Trimethylamin umgesetzt: 0.67 mMol, entsprechend 0.67 mMol Monoaddukt-gemisch.

Bestimmung des bei der zweiten Reaktion nicht verbrauchten Dimethylaluminiumwasserstoffs

Im Hinblick auf die in der Fussnote S. 57 erwähnten Ergebnisse, gestattet eine Bestimmung des vom Monoadduktgemisch bei -78°C angelagerten Trimethylamins die exakte Ermittlung der nach der "Entfärbungsreaktion" noch vorhandenen Dimethylaluminiumwasserstoff-Menge.

Das Monoadduktgemisch wurde zur Disproportionierung des primär entstehenden Dimethylaluminiumwasserstoff-monoaminats $\text{Me}_2\text{HAL} \cdot \text{NMe}_3$ (Disproportionierungsgeschwindigkeit unbekannt !) 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nun wurde Trimethylamin bei -78°C einwirken gelassen:

NMe₃ angewandt:

p: 64.1 Torr
v: 623.7 ml n = 2.17 mMol.
T: 295.2 °K

Das Trimethylamin wurde 1 Stunde bei -78°C einwirken gelassen, daraufhin wurde der nicht verbrauchte Teil bei -78°C unter einstündigem Pumpen abgezogen.

NMe₃ bei -78° zurückerhalten:

p: 55.4 Torr
v: 622.9 ml n = 1.87 mMol.
T: 295.6 °K

Trimethylamin bei -78° angelagert: 0.30 mMol, entsprechend 0.60 mMol
Dimethylaluminiumwasserstoff.

Die nach der zweiten Dimethylaluminiumwasserstoff-Zugabe entstandene Aluminiumtrimethyl-Menge errechnet sich somit zu $0.67 - 0.60 = 0.07$ mMol.

Nach Zersetzung des Diaddukts bei Zimmertemperatur wurden die flüchtigen Aluminiumverbindungen unter längerem Pumpen (2 Stunden) aus dem Reaktionsgefäß abgezogen. Als Rückstand verblieb dabei neben dem zu einem Kügelchen vereinigten Quecksilber(s.unten) nur eine kleine Menge farbloser, ölig aussehender Flüssigkeit, so dass die Vermutung nahelag, dass ein beträchtlicher Teil dieses Produkts beim Abziehen des Monoaddukt-Gemisches mitgeführt worden war.

Die Aufklärung der Zusammensetzung dieses Teils der Reaktionsprodukte blieb dem folgenden, mit wesentlich grösseren Mengen an Ausgangsstoffen durchgeführten Versuch vorbehalten.

Das bei der Reaktion entstandene, in einem Tröpfchen vereinigte Quecksilber schied, an die Luft gebracht, beträchtliche Mengen Feuertonerde ab, enthielt also Aluminium als Amalgam gebunden. Das Aluminium wurde qualitativ mit Morin, sowie mit Alizarin S nachgewiesen.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Dimethylaluminiumwasserstoff (Molverhältnis 1 : 1; je 0.67 mMol Einsatz) entstanden primär 0.66 mMol Trimethylsilan und 0.51 mMol Aluminiummethyl. Nach Zugabe weiterer 0.67 mMol Dimethylaluminiumwasserstoff zu dem noch nicht ganz entfärbten Produkt wurden weitere 0.09 mMol Trimethylsilan und 0.07 mMol Aluminiumtrimethyl erhalten. Das in beiden Fällen freigesetzte Quecksilber erwies sich nach Isolierung als Aluminiumamalgam. Eine Untersuchung des nichtflüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte konnte seiner geringen Menge wegen hier noch nicht stattfinden.

2. Umsetzung von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit HAlMe_2 im Molverhältnis 1 : 1 bei Zimmertemperatur

Nach den in den vorangegangenen Versuchen 17-19 gesammelten Erfahrungen ergaben sich für die Versuchsführung folgende Richtlinien:

1. Vergrößerung des Ansatzes.
2. Messende Verfolgung der Trimethylsilan-Entwicklung zum Zwecke der exakten Feststellung des Endpunkts der Reaktion.
3. Quantitative Erfassung des entstehenden Aluminiums.
4. Aufklärung der Zusammensetzung des ölähnlichen Produkts.

Versuch 20: Durchführung der Umsetzung

Das Einbringen der gegenüber dem vorangegangenen Ansatz auf das 5,4fache erhöhten Einwaage an Bis(trimethylsilyl)-quecksilber in das Reaktionsgefäß (Abb. 1) erfolgte entsprechend der in Versuch 1 angegebenen Methode; die Zummessung des Dimethylaluminiumwasserstoffs erfolgte nach der in Versuch 17 beschriebenen Art. Die Umsetzung wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen.

Angewandt:

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: 1.2526 g korr. = 3.61 mMol;

Me_2AlH : 0.265 ml = 0.2094 g = 3.61 mMol.

Das mit 2 Zerschlagventilen und Abschmelzstelle versehene Reaktionsgefäß wurde an einer über Ventile mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung stehenden Stelle der Stockapparatur angesetzt, wodurch eine laufende Kontrolle des Fortschreitens der Reaktion durch Beobachtung des durch die Trimethylsilan-Entbindung hervorgerufenen Druckanstiegs im Reaktionsraum ermöglicht wurde.

Reaktionsverlauf: Eine Vorstellung über die Geschwindigkeit der Umsetzung vermittelt folgende, die zeitliche Abhängigkeit des Druckanstiegs (bzw. der Trimethylsilan-Entwicklung) aufzeigende Tabelle:

Reaktionszeit (Stunden)	Druck im Gefäß (Torr)	Farbe des Gemisches	Bemerkungen
0	2.1	tiefgelb	Beginn
1	20.5	<i>Farbvertiefung</i>	Hg↓
3	26.2		
17	79.3		
21	91.5		
27	129.7		
42	204.0 ^{x)}	rötlich-braun	Ende der
51	210.0 ^{x)}	<i>Aufhellung</i>	Gasentwicklung
116	207.2 ^{x)}		
123	208.0 ^{x)}		
137	206.3 ^{x)}	schwach gelbstichig	Ende der Reaktion

^{x)} Temperaturschwankungen der Umgebung wurden vernachlässigt.

Die Trimethylsilan-Entwicklung dauerte also 51 Stunden, die fast vollständige Entfärbung des Reaktionsgemisches weitere 86 Stunden; die gesamte Reaktionszeit betrug somit 137 Stunden, entsprechend 5 Tage 17 Stunden. Bei der Reaktion wurde weder Wasserstoff noch Methan freigesetzt.

Versuch 21: Isolierung der flüchtigen Reaktionsprodukte

Bei der Isolierung der flüchtigen Produkte wurde nach derselben Arbeitstechnik verfahren wie in Versuch 17.

Durch die Entnahme des flüchtigen Materials, einer farblosen Flüssigkeit, wurde die schwach gelbliche Färbung des Reaktionsgefässinhalts nur geringfügig vertieft.

Aufarbeitung der flüchtigen Reaktionsprodukte

Dreimalige fraktionierte Kondensation über ein -78° -Bad ergab in Analogie zu Versuch 17 folgende zwei Komponenten:

1. Bei -78°C flüchtige Komponente:

$$p_{-78^{\circ}} = 6.0 \text{ Torr}$$

Menge:

a) durch Messung nach $p \cdot v \cdot T$ bestimmt:

$$p: 103.9 \text{ Torr}$$

$$v: 628.2 \text{ ml} \quad n = 3.53 \text{ mMol.}$$

$$T: 296.4 \text{ }^{\circ}\text{K}$$

b) durch Wägung bestimmt zu $0.2608 \text{ g} = 3.515 \text{ mMol Me}_3\text{SiH}$.

Das Molekulargewicht errechnet sich aus

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot v} = \frac{0.2608 \cdot 62364 \cdot 296.4}{103.9 \cdot 628.2} \quad \text{zu } 73.9.$$

Es handelte sich demnach um Trimethylsilan ($M.G._{\text{ber.}} 74.2$; $p_{-78^{\circ}} = 6.1-7.1 \text{ Torr}$), dessen in guter Übereinstimmung mit der eingesetzten Dimethylaluminiumwasserstoff-Menge (3.61 mMol) stehende Molzahl den praktisch quantitativen Umsatz des Dimethylaluminiumwasserstoffs bestätigte.

2. Bei -78°C nichtflüchtige Komponente

Diese Fraktion erstarrte beim Kühlen in der charakteristischen Kristallform des Aluminiummethyls, strahlig gebündelten, klaren, spiessförmigen Kristallen.

$p_{00} = 3.1 \text{ Torr.}$

Schmelzintervall $+2.0 - +12.8^{\circ}$.

Die Fraktion bestand somit zum Hauptteil aus Aluminiumtrimethyl
($p_{00} = 2.7 \text{ Torr; Smp. } +15.2^{\circ}$).

Der Grund für die Unschärfe des Schmelzpunkts musste in einer "Verunreinigung" durch flüchtige Bestandteile des Rückstandöls gesehen werden. Versuche, den Schmelzpunkt des Aluminiumtrimethyls durch Fraktionieren des vorliegenden Materials zu verbessern, scheiterten; die "Verunreinigungen" mussten demnach ähnliche Flüchtigkeit wie Aluminiumtrimethyl besitzen. Das Aluminiumtrimethyl enthaltende Material wurde anschliessend mit gemessenem Trimethylamin umgesetzt:

Gewicht der Fraktion: 0.2324 g.

Umsetzung mit Trimethylamin

NMe_3 angewandt:

p: 184.9 Torr

v: 636.2 ml $n = 6.44 \text{ mMol.}$

T: 292.9°K

Beim Auftauen der Reaktanten erfolgte etwa bei 0° lebhafte Reaktion unter Wärmeentwicklung; es entstand ein weisser, kristalliner Festkörper ($\text{Me}_3\text{Al} \cdot \text{NMe}_3$). Zur Abtrennung des nicht verbrauchten Trimethylamins wurde über ein -78° -Bad fraktioniert.

NMe_3 zurückerhalten:

p: 103.1 Torr

v: 628.2 ml $n = 3.54 \text{ mMol.}$

T: 292.9°K

Trimethylamin umgesetzt: 2.90 mMol , entsprechend 2.90 mMol AlMe_3
 $= 0.2091 \text{ g}$ (90% der 0.2324 g -Fraktion)

Ergebnis: Die Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Dimethylaluminiumwasserstoff ergab an flüchtigen Produkten 3.53 mMol Trimethylsilan und 2.90 mMol Aluminiumtrimethyl neben wohl etwas Si_3Me_8 (vgl. S. 71).

Versuche 22-28: Untersuchung des nichtflüchtigen Anteils der Reaktionsprodukte

Das schwach gelblich gefärbte, Glas schlecht benetzende Öl wurde zunächst auf Reaktionsfähigkeit gegenüber Trimethylamin geprüft.

Versuch 22: Umsetzungsversuch mit Trimethylamin

NMe₃ angewandt:

p: 269.9 Torr
v: 644.4 ml n = 9.51 mMol.
T: 293.4 °K

Das Öl löste sich glatt in Trimethylamin, Anzeichen einer Reaktion konnten jedoch nicht beobachtet werden.

NMe₃ zurückerhalten:

p: 268.6 Torr
v: 644.2 ml n = 9.50 mMol.
T: 292.2 °K

Ergebnis: Es trat keine Reaktion zwischen Öl und Trimethylamin ein,

Versuch 23: Versuch einer Tensionsbestimmung

Das Öl wurde im Steckventil-Tensiometer auf eine maximale Temperatur von +50° erwärmt, ohne dass eine messbare Tension auftrat. Auf stärkeres Erhitzen wurde in Anbetracht einer möglicherweise dadurch erfolgenden Veränderung des Produkts verzichtet.

Versuch 24: Verflüchtigungsversuch mit Dimethylaluminiumwasserstoff

Das schwach gelbstichige Öl wurde mit 0.265 ml (3.61 mMol) Dimethylaluminiumwasserstoff versetzt. Nach 2 Stunden war vollständige Entfärbung eingetreten. Zur Verflüchtigung wurde nun 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur abgepumpt. Die ursprünglich vorhandene Ölmenge blieb in der Menge unverändert zurück, ein Verflüchtigungseffekt durch Dimethylaluminiumwasserstoff war nicht gegeben.

Das abgezogene Material wurde zur Abtrennung etwa enthaltenen Trimethylsilans dreimal über ein -78°-Bad fraktioniert. Die dabei angefallene Spitzenfraktion wurde durch Messung nach p v T erfasst:

p: 0.6 Torr
v: 49.3 ml n = 0.002 mMol
T: 291.2 °K

Dies zeigt, dass das eingesetzte Bis(trimethylsilyl)-quecksilber, abgesehen von vernachlässigbaren, den Gelbstich des Endprodukts bedingenden Spuren, bereits mit der ersten "Dosis" Dimethylaluminiumwasserstoff quantitativ umgesetzt worden war.

Versuch 25: Verflüchtigungsversuch mittels des bei der Disproportionierung von Dimethylaluminiumwasserstoff-trimethylaminat anfallenden Adduktgemisches (vgl. Fussnote S. 57).

Es wurden 0.265 ml (3.61 mMol) Dimethylaluminiumwasserstoff zum Öl kondensiert und anschliessend mit überschüssigem Trimethylamin behandelt.

NMe₃ angewandt:

p: 267.6 Torr
v: 643.7 ml n = 9.48 mMol
T: 291.5 °K

Nach der exotherm verlaufenen Reaktion wurde das überschüssige Trimethylamin durch fraktionierte Kondensation über ein -30°-Bad abgetrennt und zurückgemessen:

NMe₃ zurückgemessen:

p: 169.2 Torr
v: 634.0 ml n = 5.90 mMol
T: 291.4 °K

Trimethylamin umgesetzt: 3.58 mMol.

Öl und Adduktgemisch ergaben eine klare, homogene Lösung. Nach 2 Tagen wurde alles bei Zimmertemperatur Flüchtige abgepumpt (Dauer 1 Stunde), wobei wiederum keine bemerkbare Verflüchtigung des Öls erfolgte.

Das abgezogene Adduktgemisch wurde wieder zum Öl kondensiert. Nun wurden nochmals 0.265 ml Dimethylaluminiumwasserstoff zugemessen und mit Trimethylamin in das Monoadduktgemisch verwandelt.

NMe₃ angewandt:

p: 248.4 Torr
v: 641.7 ml n = 8.73 mMol
T: 292.7 °K

Nach erfolgter Reaktion wurde der Trimethylamin-Überschuss über ein -30°-Bad abfraktioniert und zurückgemessen:

NMe₃ zurückerhalten:

p: 147.5 Torr;
v: 631.9 ml; n = 5.08 mMol
T: 294.5 °K

Trimethylamin umgesetzt: 3.65 mMol.

Nach 2 Tagen wurde das Flüchtige bis zu konstantbleibendem Vakuum im Gefäß (bei geschlossenem Weg zur Pumpe geprüft !) abgepumpt: Die Menge des wiederum im Rückstand verbliebenen Öls hatte sich auch diesmal nicht sichtlich vermindert.

Ergebnis: Das nach der Umsetzung von Dimethylaluminiumwasserstoff sich bildende Adduktgemisch ist zu keiner erkennbaren Verflüchtigung des Öls imstande.

Versuch 19 hatte gezeigt, dass mit einer gewissen Verflüchtigbarkeit des Öls gerechnet werden musste. Da nun eine weitgehende Verflüchtigung weder mit Dimethylaluminiumwasserstoff noch mit dem erwähnten Adduktgemisch eingetreten war, wurde untersucht, ob das Öl etwa durch Pumpen über einen grösseren Zeitraum wenigstens teilweise verflüchtigt werden könnte.

Versuch 26: Versuch einer Verflüchtigung durch längeres Pumpen bei Zimmertemperatur

Das den ölartigen Rückstand enthaltende Reaktionsgefäß (I) stand, wie bereits auf S. 57 angeführt, über ein zweites Gefäß (II) mit der HV-Apparatur in Verbindung.

Es wurde nun, unter Kühlung von II mit flüssiger Luft 5 Stunden lang bei Zimmertemperatur abgepumpt, wobei bei anhaltend gutem Vakuum in I (geprüft bei gesperrtem Weg zur Pumpe !) ungefähr die Hälfte des ursprünglich in Gefäß I befindlichen Öls nach II verflüchtigt werden konnte (Verflüchtigtes = V; Rückstand = R). Die V und R enthaltenden Gefäße II und I wurden nun, jedes für sich, zugeschmolzen.

Versuch 27: Isolierung und Bestimmung der im Aluminiumamalgam vorliegenden Aluminium- und Quecksilbermengen

Das Gefäß I enthielt neben dem Rückstand R des Öls zudem das bei der Reaktion entstandene, in einem zähflüssigen Klümpchen vereinigte Aluminiumamalgam. Letzteres wurde über eines der beiden am Gefäß befindlichen Zerschlagventile in ein an die Apparatur angeschlossenes Doppelgefäß übergeführt, wo es nach Abschmelzen von Gefäß I zur Beseitigung etwa anhaftender Öl-Spuren gründlich mit trockenem Äther gewaschen wurde.

Das Gewicht des unter Stickstoff gewogenen Amalgams ergab sich zu 0.7404 g. Das enthaltene Aluminium wurde durch mehrtägige Behandlung mit kalter, halbkonzentrierter Essigsäure abgetrennt.

Das Gewicht des reinen Quecksilbers ergab sich zu 0.7224 g, entsprechend 3.60 mMol.

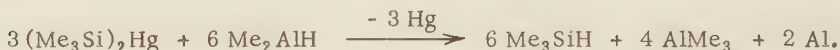
Die Menge des in der Reaktion erzeugten Aluminiums ergab sich zu $0.7404 - 0.7224 = 0.0180$ g, entsprechend 0.67 mMol.

Auswertung der Ergebnisse

Als Reaktionsprodukte der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Dimethylaluminiumwasserstoff (je 3.61 mMol) konnten bisher identifiziert und quantitativ erfasst werden:

1. Me_3SiH : 3.53 mMol;
2. AlMe_3 : 2.90 mMol;
3. Al : 0.67 mMol;
4. Hg : 3.60 mMol.

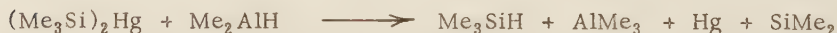
Die Entstehung von Aluminium kann durch Annahme folgenden Reaktionsverlaufs erklärt werden (vgl. S. 21 f.):



Aus der ermittelten Aluminiummenge ergeben sich die auf diesem Wege entstandenen Trimethylsilan- und Aluminiummethyl-Mengen zu

- Me_3SiH : 2.01 mMol;
 AlMe_3 : 1.34 mMol.

Die auf dem Wege der Hauptreaktion



entstandenen Anteile von Trimethylsilan und Aluminiummethyl errechnen sich hieraus zu

- Me_3SiH : $3.53 - 2.01 = 1.52$ mMol;
 AlMe_3 : $2.90 - 1.34 = 1.56$ mMol,

was dem nach der Gleichung zu erwartenden Molverhältnis $\text{Me}_3\text{SiH} : \text{AlMe}_3 = 1 : 1$ durchaus entspricht.

Die Ausgangsstoffe Bis(trimethylsilyl)-quecksilber und Dimethylaluminiumwasserstoff verteilen sich auf die beiden Reaktionen wie folgt:

Nebenreaktion:

- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: 1.01 mMol;
 Me_2AlH : 2.01 mMol.

Hauptreaktion:

- $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$: $3.61 - 1.01 = 2.60$ mMol;
 Me_2AlH : $3.61 - 2.01 = 1.60$ mMol.

Gemäss der Hauptreaktion mussten 1.54 mMol Bis(trimethylsilyl)-quecksilber (arithmetisches Mittel aus Trimethylsilan- und Aluminiummethyl-Wert) zu Siliciumdimethyl reagiert haben. Demnach wären $2.60 - 1.54 = 1.06$ mMol unverbrauchtes Quecksilbersilyl zu erwarten gewesen.

Die Tatsache des vollständigen Verbrauchs des Quecksilbersilyls in der Reaktion konnte somit nur durch Annahme einer zwischen Siliciumdimethyl und Bis(trimethylsilyl)-quecksilber stattgefundenen Umsetzung gedeutet werden. Erwartungsgemäss sollten hierbei Methylsilane der allgemeinen Formel $\text{Si}_n\text{Me}_{2n+2}$ gebildet worden sein. Es wurde daher versucht, das bisher als Siliciumdimethyl angesehene Öl mittels Brom in leichtflüchtige, charakterisierbare Halogenverbindungen aufzuspalten.

Versuch 28: Bromierung des Öls

1. Bromierung des verflüchtigten Teiles V

Das Teil V enthaltende Reaktionsgefäss II wurde am Zerschlagventil mit einer der Stockapparatur vorgeschalteten, zur Handhabung des Broms dienenden Hahnapparatur verbunden. Letztere wurde durch einen mittels Schliffstopfen verschliessbaren Einfüllstutzen mit 0.5 ml reinen, trockenen Broms beschickt und anschliessend hochevakuiert. Nun wurde das Zerschlagventil geöffnet und das Brom ins Reaktionsgefäss umkondensiert. Das Halogen wurde in einer Ringzone über dem zu behandelnden Öl ausgefroren. Das Reaktionsgefäss wurde hierauf durch Abschmelzen von der Hahn-Apparatur getrennt. Nun wurde vorsichtig aufgetaut. Die ersten in das Öl einfliessenden Bromtröpfchen wurden auf der Stelle entfärbt. Nach Zulaufen von mehr Brom erfolgte eine spontan unter lebhaftem Aufsieden schnell zu Ende gehende exotherme Reaktion. Der Reaktionsgefässinhalt war jetzt quantitativ flüchtig geworden, das Öl war verschwunden. Zur Nachreaktion wurde das Gefäss 18 Stunden lang bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt.

Das Spaltprodukt wurde zur Beseitigung des Bromüberschusses in ein mit 5 ml trockenem Quecksilber beschicktes Gefäss umkondensiert, eingeschmolzen und hierauf eine Stunde geschüttelt. Das nun farblose Produkt, eine relativ leichtflüchtige Flüssigkeit wurde in den Fraktionierteil der Apparatur eingeführt.

Aufarbeitung des Bromierungsprodukts

1. Fraktionierte Kondensation:

Das Rohprodukt ($p_{\text{O}} = 20.0$ Torr) wurde durch ein -78° -Bad quantitativ zurückgehalten. Fraktionierung über ein -50° -Bad führte zu 2 Teilen unterschiedlicher Flüchtigkeit:

Spitze: Teil s: $p_{00} = 22.8$ Torr; Gewicht: 0.1105 g.
 Rückstand: Teil r: $p_{00} = 5.5$ Torr; Gewicht: 0.0403 g.

2. Molekulargewichtsbestimmung:

Die gewichtsmässig bekannten Fraktionen s und r wurden in einem am Steckventil-Tensiometer angesetzten, geeichten Volumen bei höherer Temperatur verdampft und die Dampfspannung bei konstant gehaltener Temperatur nach dem Kompensationsverfahren gemessen.

Das Molgewicht verdampfbarer Stoffe ergibt sich aus der Beziehung

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot v} ;$$

Molgewicht Teil s:

m: 0.1105 g
 p: 107.2 Torr
 v: 124.5 ml $M = 171.5$
 T: 332.2 °K

Molgewicht Teil r:

m: 0.0403 g
 p: 33.0 Torr
 v: 124.5 ml $M = 215.4$; $n = 0.185$ mMol Me_2SiBr_2
 T: 352.2 °K

3. Schmelzpunkt Teil r:

Es ergab sich ein Schmelzpunkt von -54°C .

Teil r bestand demnach aus reinem Dimethyldibromsilan (M.G.,ber. 217.99; $p_{00} = 7.1$ Torr; Smp. -58°C).

Teil s stellte ein Gemisch von Trimethylsilylbromid (M.G.,ber. 153.11; $p_{00} = 29.0$ Torr) mit Dimethyldibromsilan dar. Das ursprüngliche Öl musste sich somit aus getadkettig verknüpften Trimethylsilyl- und Dimethylsilyl-Einheiten zusammensetzen.

2. Bromierung des im Rückstand verbliebenen Teiles r

Die Arbeitsweise entsprach der in der vorangegangenen Bromierung beschriebenen (Zugabe von 0.5 ml Brom, Reaktion, Beseitigung des Bromüberschusses mittels Quecksilber, Einführen des entfärbten Rohprodukts in den Fraktionierteil der Apparatur).

Aufarbeitung der Bromierungsprodukte

1. Fraktionierte Kondensation:

Das Rohprodukt ($p_{00} = 21.8$ Torr) wurde durch ein -78° -Bad quantitativ zurückgehalten. Durch dreimaliges Fraktionieren über ein -50° -Bad wurden folgende zwei Fraktionen erhalten:

Spitze: Fraktion s: $p_{00} = 25.5$ Torr; Gewicht: 0.0850 g.

Rückstand: Fraktion r: $p_{00} = 7.0$ Torr; Gewicht: 0.0652 g.

2. Molekulargewichtsbestimmung:

(Durchführung wie im Vorangegangenen);

Molgewicht Fraktion s:

m: 0.0850 g

p: 92.0 Torr

v: 124.5 ml $M = 162.8$

T: 351.7°K

Molgewicht Fraktion r:

m: 0.0652 g

p: 51.3 Torr

v: 124.5 ml $M = 224.2$

T: 352.2°K

n: 0.299 mMol Me_2SiBr_2 .

Der nach 5stündigem Abpumpen bei Zimmertemperatur zurückgebliebene Teil R des Öls entsprach somit nach seiner qualitativen Zusammensetzung dem verflüchtigten Teile V.

Auswertung der Ergebnisse:

Aus den Mischmolekulargewichten der von V und R abgetrennten Spitzenfraktionen s errechnen sich die Gehalte der Komponenten Trimethylsilylbromid und Dimethyldibromsilan wie folgt:

Trägt man die Molgewichte von Me_3SiBr und Me_2SiBr_2 als Punkte P_1 ($x_1 = 0$; $y_1 = 153.11$) und P_2 ($x_2 = 100$; $y_2 = 217.99$) in ein Koordinatensystem der Abszisse x (Molprozent) und der Ordinate y (Molgewicht) ein, so ergibt sich eine Gerade der allgemeinen Gleichung

$$\frac{y - y_1}{x - x_1} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1};$$

Setzt man für y den Wert des ermittelten Mischmolekulargewichts ein, so erhält man durch Berechnung von x den Gehalt der Komponente 2, ausgedrückt in Molprozent.

Zusammensetzung der Fraktion V/s (Mischmolgewicht 171.5):

Me_3SiBr : 71.6 Molprozent.

Me_2SiBr_2 : 28.4 Molprozent.

Zusammensetzung der Fraktion R/s (Mischmolgewicht 162.8):

Me_3SiBr : 85.1 Molprozent.

Me_2SiBr_2 : 14.9 Molprozent.

Umrechnung der Molprozent in Gewichtsprozent:

Das Gewicht einer Komponente ist durch die Beziehung

$$g = n \cdot M$$

gegeben.

Für zwei Komponenten kann man schreiben

$$g_1 = n_1 \cdot M_1$$

$$g_2 = n_2 \cdot M_2$$

Setzt man n in Molprozenten ein, so gilt

$$n_1 + n_2 = 100;$$

Die Umrechnung erfolgt somit nach

$$\frac{g_1 + g_2}{100} = \frac{g_1}{\text{Gew.}\%};$$

$$\text{Gew.}\% = \frac{g_1 \cdot 100}{g_1 + g_2}.$$

Zusammensetzung der Fraktion V/s

Me_3SiBr : 63.9 Gewichtsprozent, entsprechend 0.0706 g = 0.461 mmol

Me_2SiBr_2 : 36.1 Gewichtsprozent, entsprechend 0.0399 g = 0.183 mmol

Für V ergibt sich damit folgendes Molverhältnis:

$$\text{Me}_3\text{SiBr} : \text{Me}_2\text{SiBr}_2 = 0.461 : 0.368 = 1 : 0.80.$$

Zusammensetzung der Fraktion R/s

Me_3SiBr : 80.0 Gewichtsprozent, entsprechend 0.0680 g = 0.444 mmol

Me_2SiBr_2 : 20.0 Gewichtsprozent, entsprechend 0.0170 g = 0.078 mmol

Für R ergibt sich damit folgendes Molverhältnis:

$$\text{Me}_3\text{SiBr} : \text{Me}_2\text{SiBr}_2 = 0.444 : 0.377 = 1 : 0.85.$$

Ergebnis: Die Teile V und R des Öls unterscheiden sich im Molverhältnis ihrer Komponenten nur unwesentlich.

Verflüchtigtes V und Rückstand R des Öls ergaben bei der Bromierung insgesamt folgende Mengen Trimethylsilylbromid und Dimethyldibromsilan:

$$\text{Me}_3\text{SiBr:} \quad 0.461 + 0.444 = 0.905 \text{ mMol;}$$

$$\text{Me}_2\text{SiBr}_2: \quad 0.368 + 0.377 = 0.745 \text{ mMol.}$$

Für V + R ergibt sich damit folgendes mittleres Molverhältnis:

$$\text{Me}_3\text{SiBr} : \text{Me}_2\text{SiBr}_2 = 0.905 : 0.745 = 1 : 0.82.$$

Wie auf S. 67 dargelegt ist, mussten 1.06 mMol restliches Quecksilbersilyl mit 1.54 mMol gebildetem Siliciumdimethyl unter Anlagerung von $2 \cdot 1.06 = 2.12$ mMol Trimethylsilylgruppen reagiert haben.

Die Kombination dieser Zahlen mit den Ergebnissen der Bromspaltung erlaubt Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des bei den vorangegangenen Verflüchtigungsversuchen wohl nicht beobachtbaren, aber zweifellos doch eingetretenen "Öl-Verlustes".

Der flüchtigste Anteil des Öls enthielt demnach:

$$\text{Me}_3\text{Si:} \quad 2.12 - 0.91 = 1.21 \text{ mMol;}$$

$$\text{Me}_2\text{Si:} \quad 1.54 - 0.75 = 0.79 \text{ mMol.}$$

Daraus ergibt sich folgendes Molverhältnis:

$$\text{Me}_3\text{Si} : \text{Me}_2\text{Si} = 1.21 : 0.79 = 1 : 0.65.$$

Gesamtergebnis: Das in den beiden Teilen V und R des Öls festgestellte, weitgehend übereinstimmende Molverhältnis zwischen Trimethylsilyl- und Dimethylsilyl-Gruppen berechtigt nach seinem Wert $1 : 0.80$ bzw. $1 : 0.85$ im Verein mit der Verflüchtigbarkeit des Teiles V zu dem Schluss, dass es sich bei dem Öl mit grosser Wahrscheinlichkeit vornehmlich um ein Gemisch von Dekamethyltetrasilan $\text{Si}_4\text{Me}_{10}$ und Oktamethyltrisilan Si_3Me_8 handelte. Das für die flüchtigsten Anteile des Öls errechnete Molverhältnis spricht für überwiegendes Vorliegen von Oktamethyltrisilan.

Die Hochvakuumapparatur

Für die Versuche 1 bis 14 stand ein Teil einer älteren Stockapparatur, bestehend aus Gasvorratsgruppe, Steckventil-Tensiometer zur Dampfdruckmessung oberhalb Zimmertemperatur, Volumenmesskolben und Töplerpumpe zur Verfügung.

Zur Durchführung der Versuche 15 bis 28 wurde eine neue, auf die speziellen Anforderungen ausgerichtete Stockapparatur selbst gebaut.

Die in AR-Glas ausgeführte Anlage setzte sich im wesentlichen aus folgenden Arbeitsgruppen zusammen:

1. Einführungs- und Entnahmegruppe, kombiniert mit einem Vorratsteil für oberhalb Zimmertemperatur siedende Substanzen.
2. Messgruppe, bestehend aus je einem Steckventil-Tensiometer zur Dampfdruckmessung bzw. Molgewichtsbestimmung oberhalb Zimmertemperatur, Gasmesskolben, Tensionsmessröhrchen, Schmelzpunktapparat, Manometer mit Spiegelskala, sowie Aufbewahrungssampullen für oberhalb Zimmertemperatur siedende Substanzen.
3. Fallenreihe für die fraktionierte Kondensation.
4. Vorratsteil für Gase.
5. Pumpengruppe mit Töplerpumpe.

Die quantitative Handhabung bei Zimmertemperatur schwerflüchtiger Stoffe wurde dadurch ermöglicht, dass das Umkondensieren der Substanzen nach allen Stellen der Apparatur hin unter Pumpen erfolgen konnte. Zur Unterscheidung von Methan und Wasserstoff diente eine vor die Hochvakuumpumpe schaltbare Silikagelfalle.

Ein Schema der Anlage findet sich im Anhang.

Zusammenfassung

Die Entdeckung der metallorganischen Verbindungen hat entscheidend zur Entwicklung der Systematik der organischen Chemie beigetragen. Um die Chemie des Siliciums zu erweitern, schien es wesentlich, der Frage nachzugehen, in welchen Fällen Silicium Kohlenstoffverhalten zeigt, insbesondere in welchen Fällen Silicium mit Metallen kovalent in Bindung zu treten vermag.

Die Gewinnung der Si-J-Funktion als Voraussetzung zur Untersuchung des Verhaltens von Si-J-Verbindungen gegenüber Metallen bzw. Metallpaaren wurde im Rahmen meiner Diplomarbeit systematisch erarbeitet. Während die Untersuchung des Verhaltens von Trimethylsilyljodid SiMe_3J gegenüber Quecksilber im Gange war, unternahm E. STAUDE eine Behandlung von Trimethylsilylbromid SiMe_3Br mit Natriumamalgam, in der Hoffnung, eine Si-Si-Synthese zu erreichen. Dieses Verfahren führte zur Entdeckung der ersten Silicium-Schwermetallverbindung, dem Bis(trimethylsilyl)-quecksilber $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$.

In Anbetracht des bei Quecksilberorganylanen sehr leicht erfolgenden Austausches des Quecksilbers gegen eine Reihe anderer Metalle, (z.B. Al, Be, Zn usw.) schien unser Arbeitskreis damit den Schlüssel zum Gebiet der Metallsilyle $\text{M}(\text{SiMe}_3)_n$ ($n = \text{Wertigkeit des Metalls M}$) gefunden zu haben. Ich übernahm die Aufgabe, das Verhalten von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gegenüber Aluminium zu studieren.

Es wurde gefunden, dass der Austausch von Quecksilber gegen Aluminium bei weitem nicht mit der Leichtigkeit erfolgt wie bei quecksilberorganischen Verbindungen; bei anderen Elementen (Zn, Mg, Ga) konnte überhaupt keine Reaktion erzielt werden.

Die Reaktion zwischen Bis(trimethylsilyl)-quecksilber und Aluminium lieferte überraschenderweise Aluminiumtrimethyl, dessen Bildung jedoch das intermediäre Auftreten des erwarteten Tris(trimethylsilyl)-aluminiums $\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3$ voraussetzt. Die Entstehung von Aluminiumtrimethyl aus Tris(trimethylsilyl)-aluminium ist nur durch intramolekulare Wanderung von Methylgruppen vom Silicium zum Aluminium unter gleichzeitiger Lösung der Si-Al-Bindung zu verstehen. Dieser Vorgang muss formal die Freisetzung von Siliciumdimethyl zur Folge haben:



Es wurde die Frage aufgeworfen, ob das hierbei freiwerdende "Bindevermögen" am Silicium (2 freie Elektronen) gegenseitige Selbstbindung unter Si-Si-Verknüpfung bewirkt, oder ob es analog der Doppelbindungsbildung latent im Molekül gespeichert wird, was letztlich einer Reduktion des Siliciums zum zweier-

tigen Zustand gleichkäme; es wurde also eine Parallelität zwischen Doppelbindungs- und Wertigkeitsrückgang zur Diskussion gestellt.

Grosse Anstrengungen wurden unternommen, das zu erwartende Siliciumdimethyl monomer oder in assoziierter Form zu fassen. Ein Spaltversuch mit Jod liess jedoch erkennen, dass nicht Siliciumdimethyl, sondern allen Anzeichen nach höhere Methylsilane des Typs $\text{SiMe}_3(\text{SiMe}_2)_{n-2}\text{SiMe}_3 = \text{Si}_n\text{Me}_{2n+2}$ entstanden waren, für deren Bildung die Annahme einer Reaktion von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber mit Siliciumdimethyl am naheliegendsten schien.

Die zur Umsetzung des Quecksilbersilyls mit Aluminium erforderliche Reaktionstemperatur von 80°C hatte teilweise thermische Zersetzung der Quecksilberverbindung zur Folge; ein beträchtlicher Teil davon zerfiel, ohne in Kontakt mit Aluminium gekommen zu sein, zu Quecksilber und Hexamethyldisilan. Die schlechten Ausbeuten an den Produkten der Reaktion mit Aluminium, sowie die offensichtliche Instabilität von Tris(trimethylsilyl)-aluminium bei 80°C liessen eine Knüpfung der erstrebten Si-Al-Bindung unter milderer Bedingungen angezeigt erscheinen. Nach gründlichen theoretischen Überlegungen wurde Dimethylaluminiumwasserstoff zum Reaktionspartner von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber gewählt.

Äquimolekulare Mengen von Bis(trimethylsilyl)-quecksilber und Dimethylaluminiumwasserstoff reagieren bei Zimmertemperatur im Zeitraum von einigen Tagen quantitativ zu Trimethylsilan, Aluminiumtrimethyl, Aluminiumamalgam und einem Gemisch höherer Methylsilane. Es wird angenommen, dass Bis(trimethylsilyl)-quecksilber zunächst durch Dimethylaluminiumwasserstoff gemäss



unter Trimethylsilan-Entwicklung gespalten wird. Das primär gebildete Trimethylsilyl-quecksilber-aluminiumdimethyl $\text{Me}_3\text{SiHgAlMe}_2$ reagiert unter Austritt des Quecksilbers und Knüpfung einer Si-Al-Bindung gemäss

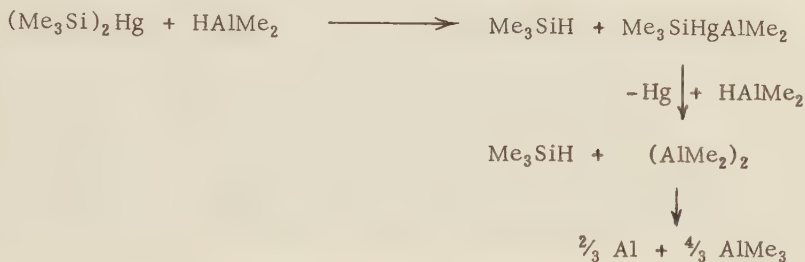


zu Trimethylsilyl-aluminiumdimethyl $\text{Me}_3\text{SiAlMe}_2$, welches bei Zimmertemperatur bereits instabil ist und gemäss

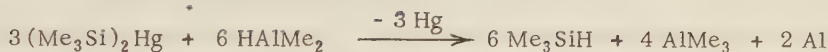


weiter zu Siliciumdimethyl und Aluminiumtrimethyl zerfällt.

Das tatsächliche Auftreten der postulierten Zwischenstufen wird durch die Bildung von Aluminium in der Reaktion gestützt. Bis(trimethylsilyl)-quecksilber kann hiernach nicht nur mit 1 Mol, sondern auch mit 2 Mol Dimethylaluminiumwasserstoff reagieren, wobei gemäss



bzw. summarisch



über die Zwischenstufe eines hypothetischen Tetramethyldialans Al_2Me_4 schliesslich Aluminium, Aluminiumtrimethyl und Trimethylsilan entstehen. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte Trimethylsilan, Aluminiumtrimethyl und Aluminium gestattete, die erhaltenen Mengen dieser Stoffe auf die beiden in Frage kommenden Reaktionswege zu verteilen.

Zur Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte wurde zuerst in Flüchtliges und Nichtflüchtliges getrennt. Trimethylsilan wurde aus dem Flüchtligen direkt abgetrennt, durch Molgewichtsbestimmung identifiziert und durch Messung nach $p \cdot v \cdot T$ quantitativ erfasst. Aluminiumtrimethyl wurde nach Tension und Schmelzpunkt identifiziert und durch Komplexbildung mit gemessenem Trimethylamin quantitativ bestimmt. Die Menge des entstandenen Aluminiums wurde durch Ermittlung der Gewichts Differenz zwischen Amalgam und darin vorliegendem Quecksilber ermittelt.

Die Identifizierung der hypothetischen Methylsilane im Nichtflüchtligen erfolgte durch Aufspaltung in flüchtige, charakterisierbare Verbindungen mittels elementaren Broms. Dabei entstanden ausschliesslich Trimethylsilylbromid und Dimethyldibromsilan, was als Beweis dafür gewertet wird, dass nur geradkettige Verbindungen vorlagen. Die Entstehung linearkettiger Methylsilane wird durch Einschlebung von Siliciumdimethyl in Bis(trimethylsilyl)-quecksilber und nachfolgendem Zerfall der primär gebildeten "höheren Quecksilbersilyle" unter Quecksilberaustritt und gleichzeitiger Si-Si-Verknüpfung gedeutet. Dieser Vorgang ist grundsätzlich vergleichbar der Einschlebung von Äthylen in Aluminiumalkyle.

Die Polymerisation über Quecksilberverbindungen führte im vorliegenden Fall nur zu einem Gemisch von Oktamethyltrisilan und Dekamethyltetrasilan, was durch Annahme einer mit der Kettenlänge zunehmenden Zerfallsneigung der hypothetischen "Polysilyl-quecksilber"-Verbindungen erklärt würde.

Der negative Charakter des Quecksilbers im Bis(trimethylsilyl)-quecksilber kann durch den ermittelten Reaktionsverlauf nunmehr als endgültig sichergestellt gelten. Es erscheint die Möglichkeit geboten, bei passender Wahl der Liganden durch Umsetzung mit geeigneten Metallhydriden (oder Metalljodiden) einerseits zu stabilen Metall-Quecksilber-Silicium- bzw. Metall-Silicium-Verbindungen zu gelangen, andererseits hingegen durch Spaltung dieser Verbindungen wie im vorliegenden Fall, die Synthese höherer Quecksilbersilyle bzw. höherer Methylsilane mittels des intermediär entstehenden, reaktionsfähigen Siliciumdimethyls zu erreichen.

Die vorliegende Untersuchung zeigt an einem besonders eindrucksvollen Beispiel einen Fall von gleichzeitiger Parallelität und Divergenz zwischen Siliciumchemie und Kohlenstoffchemie auf; während die Primärreaktion beim Silicium offenbar in Analogie zur metallorganischen Chemie verläuft - es entsteht das Aluminiumsilyl -, tritt bei der Folgereaktion eine grundsätzliche Verschiedenheit im Reaktionsablauf zutage. Das Auftreten von Siliciumdimethyl anstelle von Sili-copolyäthylen ($-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2-$)_n als Folgeprodukt des intermediär auftretenden Aluminiumsilyls legt klar, dass unter den Fällen, bei denen beim Kohlenstoff spielend leicht Doppelbindungssysteme entstehen, Silicium offenbar eine Reduktion zum zweiwertigen Zustand erfährt. Inwieweit der Einfluss des Aluminiums als Acceptor für Methylgruppen bei diesen Vorgängen eine Rolle spielt, ist noch nicht zu sagen.

Literaturverzeichnis

1. F.S.Kipping, J.Chem.Soc. 104 (1927).
2. H.W.Post, C.H.Hofrichter, J.Org.Chem. 5, 572 (1940).
3. L.Kreuzbichler, Diplomarbeit München 1959.
4. C.A.Kraus, H.Eatough, J.Am.Chem.Soc. 55, 5008 (1933).
H.Gilman, G.D.Lichtenwalter, J.Am.Chem.Soc. 80, 608 (1958).
5. A.G.Brook, H.Gilman, J.Am.Chem.Soc. 76, 278 (1954).
6. H.Gilman, T.C.Wu, J.Am.Chem.Soc. 73, 4031 (1951).
7. H.Gilman, T.C.Wu, J.Org.Chem. 18, 753 (1953).
8. H.Gilman, S.D.Rosenberg, J.Am.Chem.Soc. 74, 531 (1952).
9. C.A.Kraus, W.K.Nelson, J.Am.Chem.Soc. 56, 195 (1934).
10. H.J.Emeleus, A.G.Maddock, C.Reid, J.Chem.Soc. 353 (1941).
11. E.Staude, Diplomarbeit, München 1959.
12. E.Wiberg, R.Bauer, Chem.Ber. 85, 593 (1952).
13. G.E.Coates, F.Glockling, J.Chem.Soc. 2526 (1954).
14. K.Ziegler, Angew.Chem. 64, 323 (1952).
15. O.Stecher, Dissertation Karlsruhe 1939.
16. P.Harteck, Kl.A.Suhr, Angew.Chem. 56, 120 (1943).
17. G.E.Coates, Organo-metallic compounds 1956, London, Methuen, S. 36.
18. M.Schmeisser, M.Schwarzmann, Z.Naturf. 11b, 278 (1956).
19. C.A.Burkhard, J.Am.Chem.Soc. 71, 963 (1949).
20. H.Denk, Dissertation München 1960.
21. K.Ziegler, E.Holzkamp, R.Köster, H.Lehmkuhl, Angew.Chem. 67, 213
(1955).
22. G.E.Coates, N.D.Huck, J.Chem.Soc. 4501 (1952).
23. H.J.Schlesinger, Th.Wartick, J.Am.Chem. Soc. 75, 835 (1953).
24. O.Stecher u. E.Wiberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 2003 (1942).
25. I.Banner, Diplomarbeit München 1961.
26. G.Chizinsky, G.G.Evans, Th.R.P.Gibbs, Jr., M.J.Rice, Jr.,
J.Am.Chem.Soc. 77, 3164 (1955).

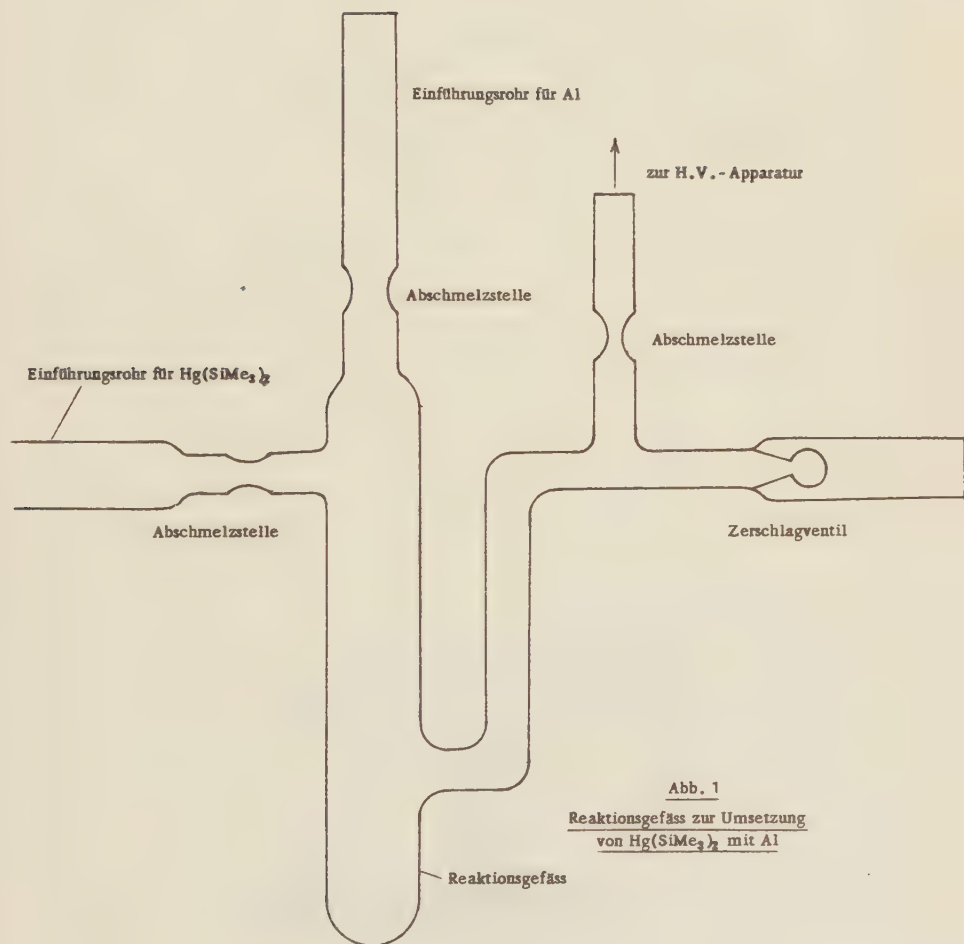
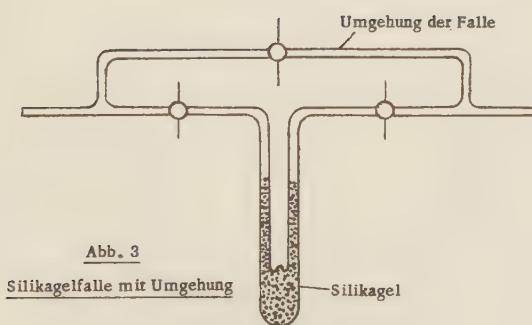
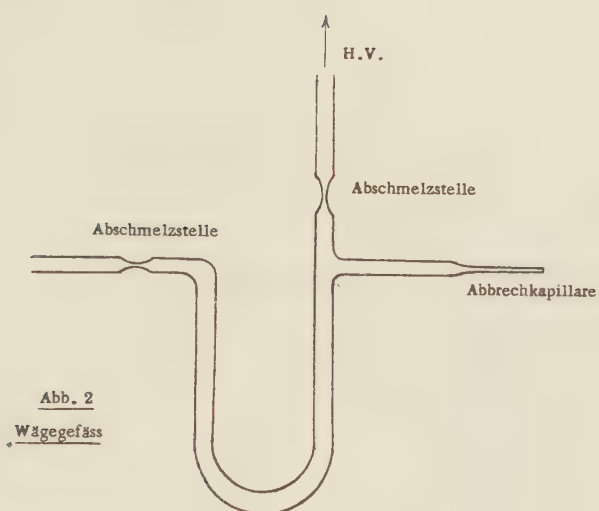


Abb. 1
Reaktionsgefäß zur Umsetzung
von $\text{Hg}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Al



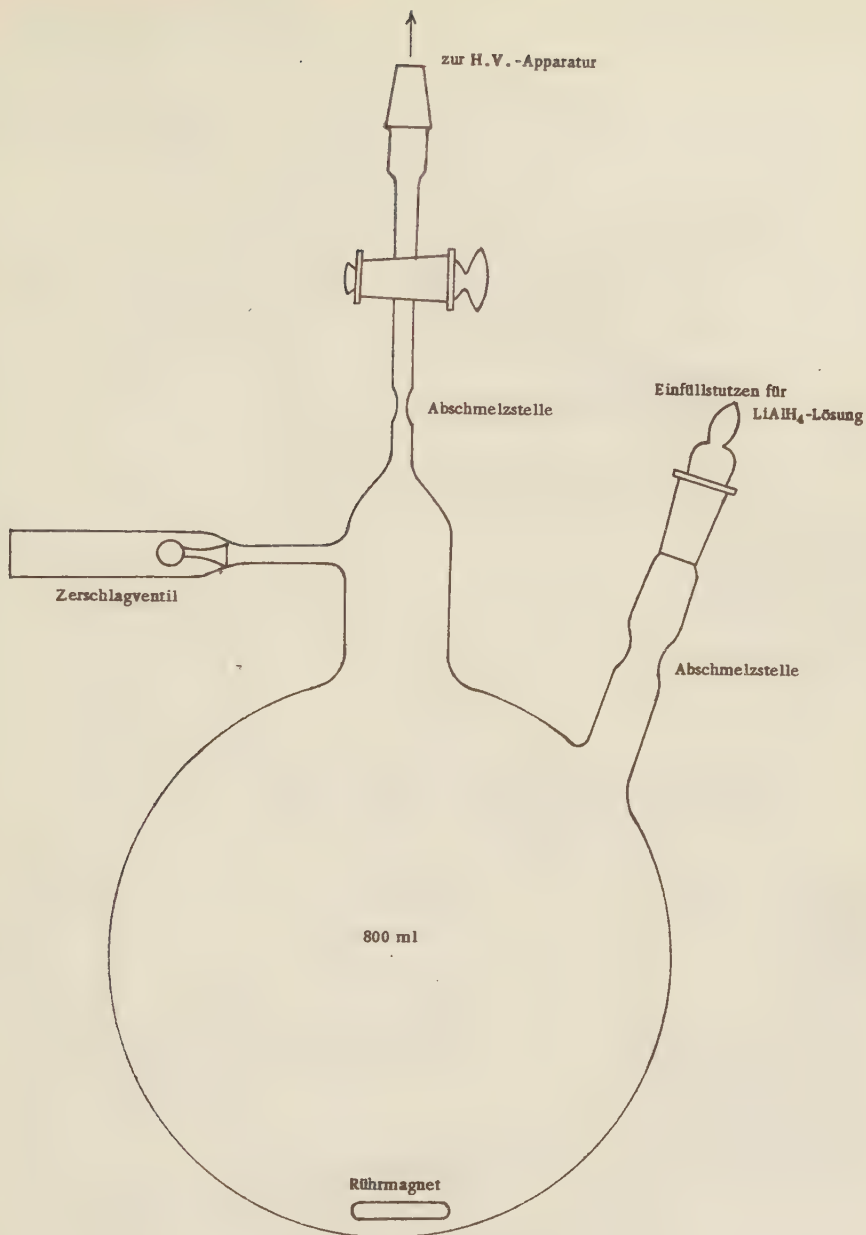


Abb. 4
800 ml-Reaktionsgefäß zur Umsetzung
von $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ mit LiAlH_4

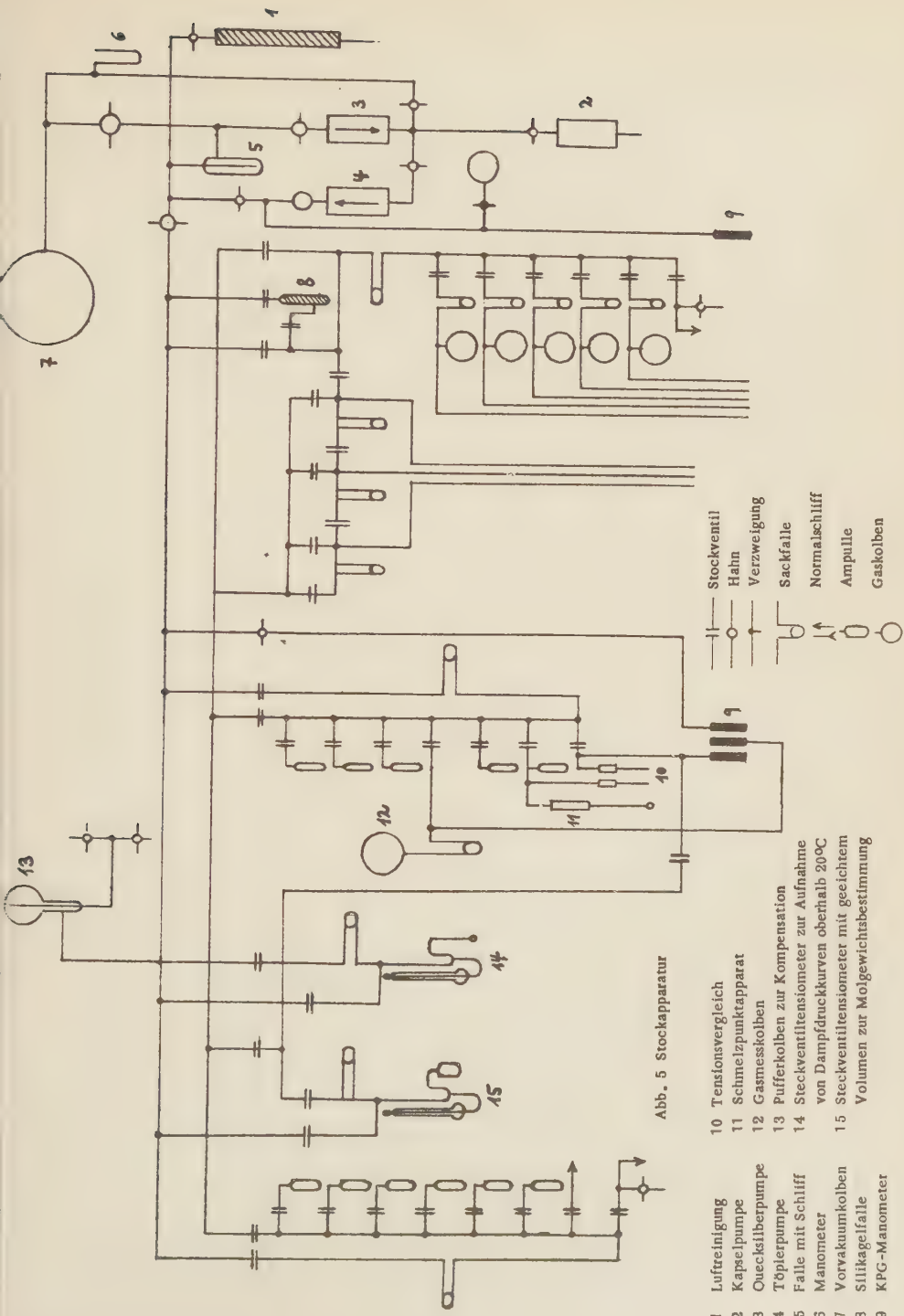


Abb. 5 Stockapparatur

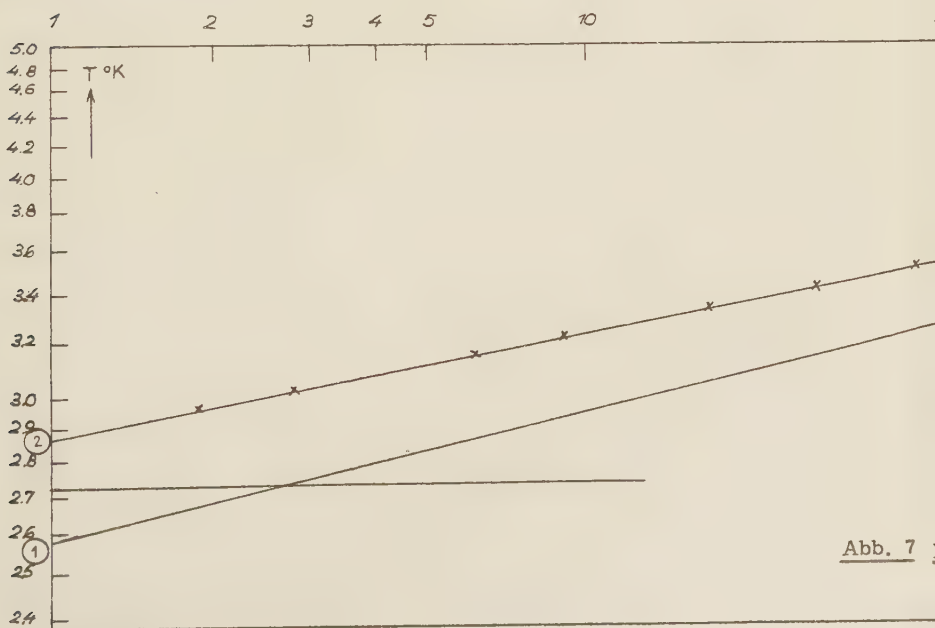
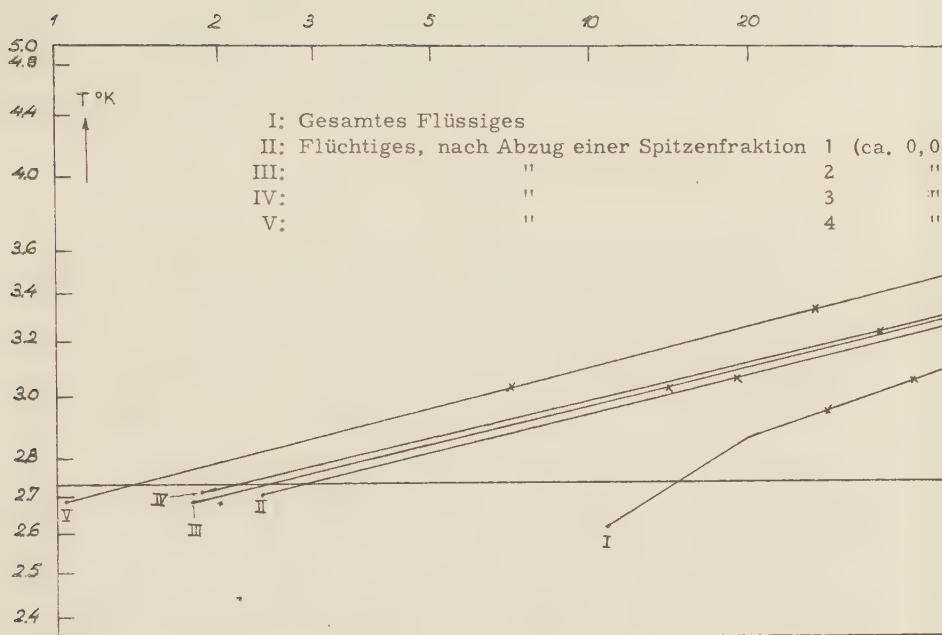


Abb. 7

Lebenslauf

Am 12. Dezember 1931 wurde ich, Lorenz Kreuzbichler, als Sohn des Elektro-meisters Lorenz Kreuzbichler und seiner Ehefrau Maria, geborene Stadler, in Burghausen an der Salzach geboren. In Burghausen besuchte ich die Volksschule und die Oberschule, an der ich am 17. Juli 1951 die Reifeprüfung ablegte. Anschliessend war ich 1 Jahr lang in einem organisch-chemischen Labor der Wacker-Chemie Burghausen als Praktikant beschäftigt.

Im Wintersemester 1952/53 begann ich das Chemiestudium an der Philosophisch-Theologischen Hochschule in Regensburg. Hier legte ich am 14. Juli 1955 die Diplomchemiker-Vorprüfung ab. Zum Wintersemester 1956/57 immatrikulierte ich mich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Am 21. Juni 1957 bestand ich die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Von Juli 1957 bis Dezember 1958 führte ich die Diplomarbeit und anschliessend bis November 1960 die vorliegende Arbeit durch.

